Zur Photochemie von ortho-Bis-(äthinyl)-benzolen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
MICHAEL SAUERBIER
aus Essen/Ruhr

1968

9625

Zur Photochemie von ortho-Bis-(äthinyl)-benzolen

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Michael Sauerbier

aus Essen/Ruhr

1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Juli 1968

Dekan: Professor Dr. Helmut Blume

1. Berichterstatter: Professor Dr. Eugen Müller

2. Berichterstatter: Professor Dr. Ernst Bayer

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Eugen Müller,
Direktor des Chemischen Instituts der Universität Tübingen,

ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer möchte ich für die vielseitige Förderung dieser Arbeit herzlich danken.

Es gibt in der Wissenschaft keine Garantie dafür, daß ein Forscher das Problem, das ihn beschäftigt, je lösen wird, ja daß es überhaupt jemand löst. Natürlich werden ständig Lösungen gefunden. Unsere Technik könnte ohne sie nicht leben. Was die Wissenschaft aber lebendig erhält, sind die stetig neuen Fragen, die sich rascher zu vermehren scheinen, als die alten gelöst werden.

Inhalt

Seite

A. EINLEITUNG 1

I. Allgemeines und Historisches 1

II. Theoretische Betrachtungen sowie photochemische Aspekte allgemeiner Art 5

III. Problemstellung dieser Arbeit 11

B. THEORETISCHER TEIL 12

I. Photochemie des o-Distyryl-benzols 12

1. Darstellung der Ausgangsprodukte 13

a) Darstellung von o-Xylylen-diphosphonsäure-tetraäthylester 13

b) Darstellung von o-Distyryl-benzol 15

2. Belichtung des o-Distyryl-benzols und Isolierung des dabei entstehenden Photodimeren 19

3. Strukturaufklärung des photodimeren o-Distyryl-benzols 22

a) Analytik des Photodimeren 22

b) Massen-, IR-, NMR- und UV-Spektren des Photodimeren 23

c) Thermische Zersetzung des Photodimeren 24

d) Zusammenfassende Diskussion und Strukturaufstellung für das Photodimere 24

II. Photochemie des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols 27

1. Darstellung der Ausgangsprodukte 27

a) Darstellung von Tetrabrom-o-styrylstilben 27

b) Darstellung von o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol . . . 28

2. Belichtung des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols und Isolierung des dabei entstehenden grünen Kohlenwasserstoffes 31

3. Versuche zur Strukturaufklärung des Verdens . . . 35
a) Summenformel und einige allgemeine Eigenschaften des Verdens 35
b) Massen-, IR- und NMR-Spektrum des Verdens 36
c) UV-, Fluoreszenz- Polarisationsgradspektrum des Verdens 38
d) Katalytische Hydrierung des Verdens 41
e) Protonisiertes Verden (UV- und NMR-Spektren) 42
f) Dipolmoment des Verdens 44
g) ESR-Spektrum des Verdens und seines Anionenradikals 45
h) Deuteroverden (Darstellung, Massen- und NMR-Spektrum) 46
i) ESR-Spektrum des Anionenradikals des Deuteroverdens 48
j) Isomerisierungsversuche am Verden 49
k) Oxydationsversuche am Verden 49
III. Photochemie des o-Bis-äthinylbenzols und des 4,5-Dimethyl-1,2-bis-äthinylbenzols 55
1. Darstellung der Ausgangsprodukte 55
a) Darstellung von $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$-Tetrabrom-o-diäthylbenzol 55
b) Darstellung des o-Bis-äthinylbenzols 56
2. Belichtung des o-Bis-äthinylbenzols und des 4,5-Dimethyl-1,2-bis-äthinylbenzols 57
3. Versuche mit dem Grundkörper des Verdens 61
IV. Diskussion der Verden-Struktur 63
1. Das Gesetz der minimalen Bindungszahl 63
2. Der BÜCHI-Mechanismus 64
3. Zur Bildungsweise des Verdens 66
4. Diskussion der Hydrier-Ergebnisse 71
5. Quantentheoretische Berechnungen 72
6. Diamagnetische Messungen 76
7. Die Übereinstimmung der NMR- und ESR-Daten mit der Verden-Struktur 81

V. Substituenteneinflüsse bei der Photochemie der o-Bis-äthinylbenzole (Belichtung von 1,2-Bis-(4-brom-phenyläthinyl)-benzol und 1,2-Bis-(4-cyano-phenyläthinyl)-benzol 83

VI. Zur Ausbeute an photodimeren Azulenderivaten bei Belichtung der o-Bis-äthinylbenzole 86

VII. Die Photochemie des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols in Zusammenhang mit weiterreichenden Untersuchungen 90

1. Photochemisches Verhalten 91

2. Komplexchemisches Verhalten 92

3. Thermisches Verhalten 93

4. Diskussion der Ergebnisse 94

VIII. Zusammenfassung 96

C. EXPERIMENTELLER TEIL 101

I. Allgemeines 101

II. Darstellung der Ausgangsprodukte und Durchführung der Belichtungsversuche 103

1. Darstellung von o-Xylylen-diphosphonsäuretetra-äthylester 103

2. Darstellung von o-Distyrylbenzol (o-Styrylstilben) 103

3. Belichtung von o-Distyrylbenzol 103

4. Thermische Zersetzung des photodimeren o-Distyrylbenzols 104

5. Darstellung von Tetrabrom-o-styrylstilben 104

6. Darstellung von o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol . . . 105

7. Belichtung von o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol 105

Darstellung von Verden 105

8. Darstellung von Deuteroverden 107

9. Darstellung des Quenchers

a) Halbbromierung des o-Distyrylbenzols 107

b) Darstellung von o-Phenyläthinyl-stilben (Quencher) 107

10. Isomerisierung des Verdens 108
11. Isomerisierung des Verdengrundkörpers und des 1, 2, 3-Triphenylazulens 109
12. Darstellung von $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$-Tetrabrom-o-diäthylbenzol 109
13. Darstellung von o-Diäthinylbenzol 110
14. Belichtung von o-Diäthinylbenzol und 4, 5-Dimethyl-1, 2-diäthinylbenzol 110
a) Darstellung des Verdengrundkörpers 110
b) Darstellung des tetramethylierten Verdengrundkörpers 111
15. Magnetische Messungen 111
16. Darstellung von 1, 2-Bis-(4-brom-phenyläthenyl)-benzol und 1, 2-Bis-(4-cyano-phenyläthenyl)-benzol 112
a) 1, 2-Bis-(4-brom-phenyläthenyl)-benzol 112
b) 1, 2-Bis-(4-cyano-phenyläthenyl)-benzol 112
17. Bromaddition an 1, 2-Bis-(4-brom-phenyläthenyl)-benzol und 1, 2-Bis-(4-cyano-phenyläthenyl)-benzol 112
a) Bromaddition an das p-Brom-diolefin 112
b) Bromaddition an das p-Cyano-diolefin 113
18. Darstellung von 1, 2-Bis-(4-brom-phenyläthinyl)-benzol und 1, 2-Bis-(4-cyano-phenyläthinyl)-benzol 113
a) 1, 2-Bis-(4-brom-phenyläthinyl)-benzol 113
b) 1, 2-Bis-(4-cyano-phenyläthinyl)-benzol 113
19. Belichtung von 1, 2-Bis-(4-brom-phenyläthinyl)-benzol und 1, 2-Bis-(4-cyano-phenyläthinyl)-benzol 114

A. EINLEITUNG

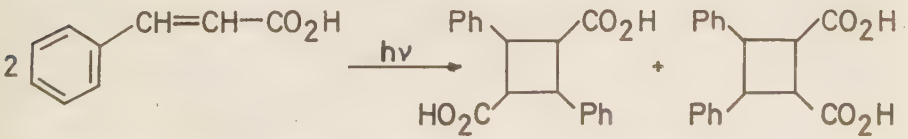
I. Allgemeines und Historisches

Obwohl schon ARISTOTELES etwa 350 v. Christus die bleichende Wirkung des Sonnenlichtes und die Unentbehrlichkeit des Lichtes für das Wachstum grüner Pflanzen erkannte, war es noch ein weiter Weg bis zur heutigen Photochemie.

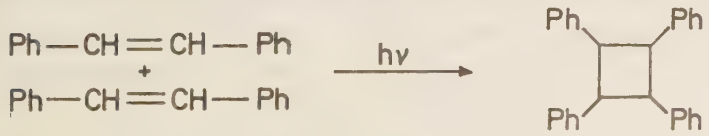
Wichtige experimentelle Entdeckungen erfolgten erst im 18. und 19. Jahrhundert, wie z.B. die Entdeckung der Lichtempfindlichkeit der Silbersalze von SCHULTZE (1727), die Beobachtung der unterschiedlichen Wirkungen verschiedener Spektralbereiche von SCHEELE (1777), die Zersetzung von Chlorwasserstoff im Sonnenlicht von BERTHOLLET (1785) sowie die Entdeckung der Photographie und Strahlungsmessung von BUNSEN und ROSCOE (1854), um nur einige zu nennen. Im 20. Jahrhundert wurde dann eine Fülle weiterer experimenteller Tatsachen zutage gefördert.

Einen breiten Raum innerhalb der im 20. Jahrhundert durchgeführten photochemischen Experimente nimmt vor allen Dingen die Photochemie der ungesättigten Verbindungen ein, von der auch in dieser Arbeit die Rede sein soll.

Schon 1902 machte C. N. RIBER (1) die Beobachtung, daß sich Zimtsäure unter Einwirkung von Sonnenlicht zu Truxill- und Truxinsäure, also zu Cyclobutanderivaten, dimerisiert.



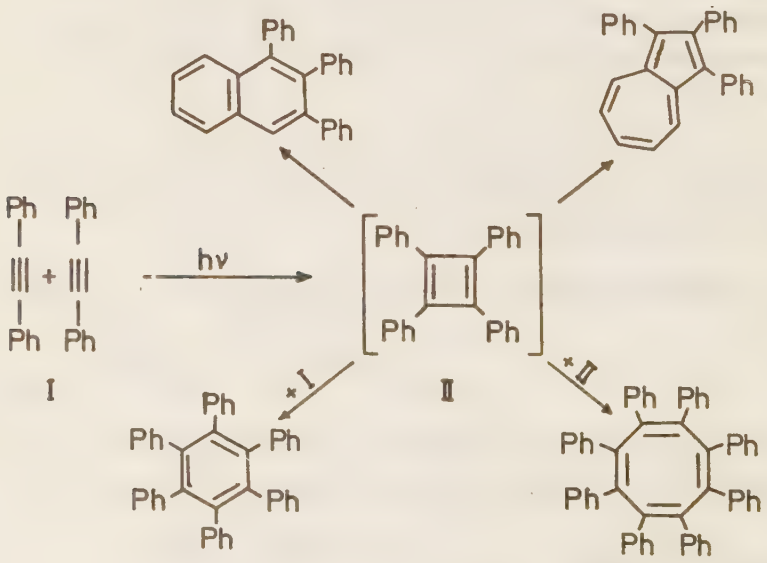
Im selben Jahr entdeckten G. CIAMICAN und P. SILBER (2), daß sich Stilben bei Belichtung zu Tetraphenylcyclobutan photochemisch cycloaddiert.



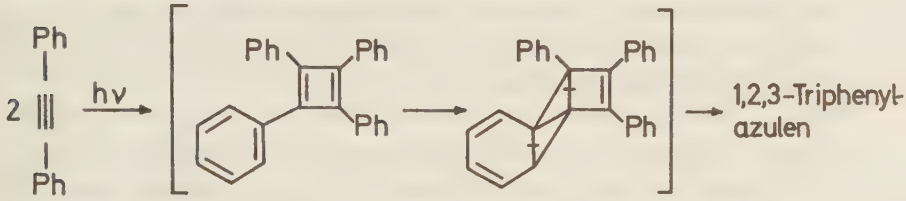
Weitere Experimente, die Photochemie der Olefine betreffend, ließen sich in großer Zahl anführen (3). Während wir jedoch heute einen relativ großen Einblick in die Photochemie der Olefine besitzen, ist über die Photochemie von Acetylenen sehr wenig bekannt.

So wird z.B. bei der Belichtung von Acetylen mit ultraviolettem Licht in Gegenwart von Benzol in geringen Spuren Cyclooctatetraen gebildet (4). Sicherlich stellt diese Reaktion keine Phototetramerisierung des Acetylens dar, sondern ist vielmehr als eine Photoaddition von Acetylen an Benzol aufzufassen.

Die photochemische Cycloaddition eines Acetylens wurde zuerst von G.BÜCHI und Mitarbeitern (5) versucht. Sie belichteten Tolan in Cyclohexan mit einer Hg-Hochdrucklampe und erhielten dabei Octaphenylcyclooctatetraen (0,06%), Hexaphenylbenzol (0,0035%), 1,2,3-Triphenylnaphthalin (1%) und 1,2,3-Triphenylazulen (0,9%). Die Entstehung dieser vier Verbindungen erklärt BÜCHI über ein intermediär auftretendes Tetraphenylcyclobutadien.

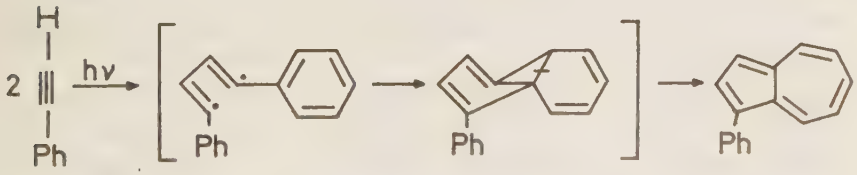


Die Entstehung des 1, 2, 3-Triphenylazulens, welches für die vorliegende Arbeit noch von Bedeutung sein wird, erklärt BÜCHI über folgenden Reaktionsmechanismus:



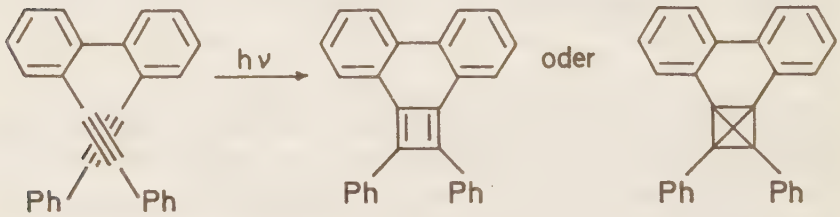
Danach addiert sich eine Doppelbindung des zunächst entstehenden Tetraphenylcyclobutadiens an eine Doppelbindung einer der Phenylkerne zu einem Bicyclobutan-[0, 1, 1]-derivat. Unter Ringaufspaltung erfolgt dann Stabilisierung zum 1, 2, 3-Triphenylazulen.

1963 belichteten D. BRYCE-SMITH und J. E. LODGE (6) Phenylacetylen in Cyclohexan und erhielten dabei 1-Phenylnaphthalin (2%) und 1-Phenylazulen (10%). Im Gegensatz zu BÜCHI erklärt BRYCE-SMITH das Entstehen des 1-Phenylnaphthalins und des 1-Phenylazulens jedoch nicht über ein intermediär auftretendes Cyclobutadien, sondern über ein Biradikal. Im Falle des 1-Phenylazulens schlagen die Autoren folgenden Reaktionsmechanismus vor:



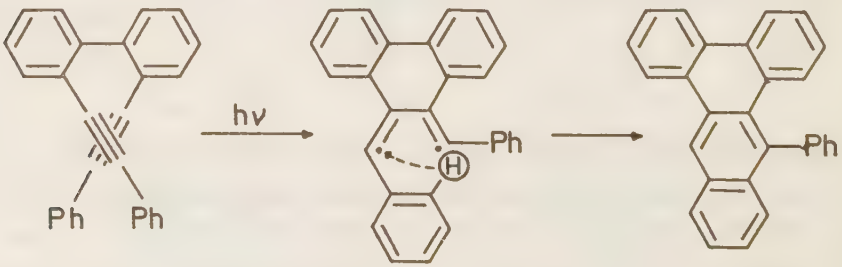
Interessant ist die Tatsache, daß bei Belichtung von Phenylacetylen weder 2-Phenylnaphthalin, noch 2-Phenylazulen entstehen, sondern nur die in 1-Stellung phenylierten Derivate. Auf diese Tatsache soll in Zusammenhang mit dieser Arbeit zu einem späteren Zeitpunkt nochmals eingegangen werden (vgl. S. 68).

Über die Photochemie von Bis-acetylenen war zu Beginn der vorliegenden Arbeit noch nichts veröffentlicht. In der Zwischenzeit ist jedoch ein Beispiel von S. A. KANDIL und D. R. DESSY (7) bekannt geworden [+]. Die Autoren belichteten o, o'-Bis-(phenyläthinyl)-diphenyl und erhielten dabei eine gelb gefärbte, in bezug auf das Ausgangsprodukt monomere Verbindung. Für diese Verbindung postulierten sie zwei Strukturen, zwischen denen sie nicht unterscheiden konnten.



Die eine Struktur enthält ein Cyclobutadiensystem, die andere dagegen ein Tetrahedransystem. Beides ist gleich unwahrscheinlich.

Wie E. H. WHITE und A. A. F. SIEBER (11) wenig später nachweisen konnten, ist jedoch keine dieser beiden Strukturen richtig. Wie sie nämlich durch NMR- und UV-Spektroskopie sowie durch Vergleich mit authentischem Material einwandfrei beweisen konnten, handelt es sich bei der gelb gefärbten Verbindung weder um ein Cyclobutadien-, noch um ein Tetrahedransystem, sondern vielmehr um ein Monophenyldibenzoanthracen. Der von ihnen aufgestellte Reaktionsmechanismus zur Bildung des Anthracenderivates hat große Ähnlichkeit mit dem von D. BRYCE-SMITH und J. E. LODGE.



[+] Weitere Beispiele wurden kürzlich veröffentlicht (8, 9, 10).

Danach bildet sich bei Belichtung von o, o'-Bis-(phenyläthinyl)-diphenyl zunächst ein Biradikal, welches sich unter 1-3-Verschiebung eines Wasserstoffatoms und anschließendem Ringschluß zum Monophenyl-dibenzoanthracen stabilisiert.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Photochemie von Bisacetylenen und zwar vom Typus des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols. Bevor auf die Ergebnisse dieser Untersuchungen eingegangen wird, sollen im nächsten Kapitel ganz kurz zunächst einige theoretische Betrachtungen zu diesem Problem sowie photochemische Aspekte allgemeiner Art behandelt werden.

II. Theoretische Betrachtungen sowie photochemische Aspekte allgemeiner Art

Die Wechselwirkung von Licht und Materie führt in vielen Fällen zu einer Umwandlung von bestrahlten Substanzen. Wird eine chemische Verbindung bei Einstrahlung von Licht chemisch verändert, so ist sie photochemisch aktiv. Nach dem Gesetz von A. GROTTHUS (12) und E. DRAPER (13) können nur diejenigen Lichtquanten photochemisch wirksam sein, die von einem bestrahlten Stoff absorbiert werden. Zwischen der photochemischen Aktivität einer Verbindung und ihrem Absorptionsspektrum besteht demnach also ein unmittelbarer Zusammenhang. Daraus ergibt sich von selbst, daß vor Beginn der Belichtung einer chemischen Verbindung deren Absorptionsspektrum einerseits und das Emissionsspektrum der verwendeten Lichtquelle andererseits aufgenommen werden muß. Nur wenn die Lichtquelle in dem Bereich emittiert, in dem die zu bestrahlende Substanz absorbiert, ist eine Photoreaktion zu erwarten. Darüberhinaus lassen sich bei Kenntnis des Emissionsspektrums der Lichtquelle und des Absorptionsspektrums der Substanz grobe Voraussagungen hinsichtlich der Dauer der Belichtung treffen. Fallen Emissions- und Absorptions-Banden hoher Intensität zusammen, so ist innerhalb einer bestimmten Belichtungszeit mit einem größeren Umsatz zu rechnen, als

wenn sich Emissionsbanden geringer Intensität mit Absorptionsbanden geringer Intensität decken. Auch hinsichtlich der Wahl der Schichtdicke bei Belichtung von chemischen Verbindungen in Lösung bzw. der Wahl der Konzentration dieser Verbindung in Lösung wird man in bezug auf das eben Gesagte in der Regel Entscheidungen treffen können [+)].

Der oben geschilderte Sachverhalt spiegelt den Inhalt der schon 1857 von R. BUNSEN und H. ROSCOE (14) festgestellten Gesetzmäßigkeit wider, nach der die bei Bestrahlung einer Substanz umgesetzte Substanzmenge proportional zur Intensität des absorbierten Lichtes und zur Zeitdauer der Bestrahlung ist.

Die theoretische Deutung hierfür liefert das von STARK und EINSTEIN aufgestellte Äquivalenzgesetz (15, 16). Da Licht (elektromagnetische Strahlung) nur in Quanten auftritt und daher auch nur in ganzen Quanten absorbiert werden kann, ist für die Absorption eines Lichtquants jeweils ein Molekül notwendig. Die Zahl der absorbierten Quanten und damit die Zahl der absorbierenden Moleküle ergibt sich aus

$$n = \frac{E}{h\nu} ,$$

wobei E die Energie der absorbierten Strahlung, ν ihre Frequenz und h das PLANK'sche Wirkungsquantum bedeutet.

Als quantitatives Maß für den Umsatz bei photochemischen Reaktionen hat man die Quantenausbeute definiert:

$$\varphi = \frac{\text{Anzahl der umgesetzten Moleküle}}{\text{Anzahl der absorbierten Quanten}}$$

[+)] Obige Ausführungen stellen nur Regeln dar. Beispielsweise gibt es Photoreaktionen, die hinsichtlich der Art der durch Bestrahlung entstehenden Verbindungen stark konzentrationsabhängig sind. Die in bezug auf ein gewünschtes Reaktionsprodukt optimalen Versuchsbedingungen können natürlich, wie auch in anderen Fällen, nur durch systematisch durchgeführte Experimente ermittelt werden. Dies schmälert jedoch nicht den Wert dieser Regeln.

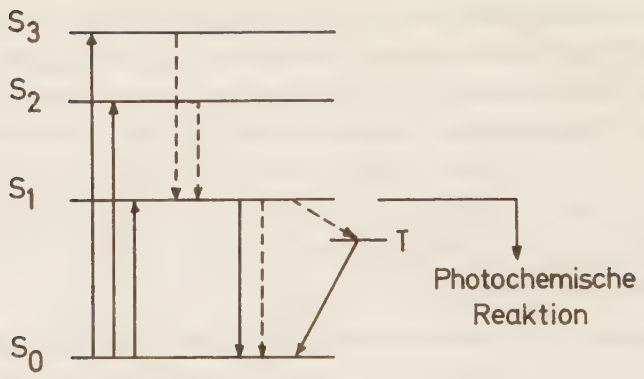
Betrachtet man den eigentlichen Primärvorgang bei allen Photoreaktionen, nämlich die Überführung von Molekülen durch Aufnahme von Energie (Licht) aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand, so hat das STARK-EINSTEIN'sche Äquivalenzgesetz ganz allgemeine Gültigkeit. Würde nun jedes angeregte Molekül eine Umwandlung, welcher Art auch immer, erfahren, so müßten alle photochemischen Reaktionen die Quantenausbeute $\varphi = 1$ zeigen. Dies ist jedoch bei den meisten photochemischen Reaktionen nicht der Fall.

Einem angeregten Molekül stehen Wege in großer Zahl und Mannigfaltigkeit offen [+], die aufgenommene Energie wieder abzugeben. Davon stellt die photochemische Reaktion nur eine unter vielen Möglichkeiten dar [++]. Im folgenden soll das Geschehen nach Lichtanregung eines Moleküls kurz schematisch dargestellt werden. Dabei wird nur die besondere Thematik der vorliegenden Arbeit, nämlich die Photochemie der o-Diäthinyl-benzole, berücksichtigt. Photodissoziation und Photoionisation, die bei der Photochemie von Acetylen nicht auftreten, sowie andere, in diesem engeren Zusammenhang nicht interessierende Möglichkeiten werden nicht diskutiert.

Durch die Absorption elektromagnetischer Strahlung wird ein Molekül aus dem Grundzustand (S_0) in verschiedene angeregte Zustände (S_1, S_2, S_3 usw.) angehoben. Dieser Vorgang vollzieht sich in etwa 10^{-15} - 10^{-14} Sekunden.

[+] Gehen angeregte Moleküle eine Photoreaktion ein, aber werden die meisten davon vorzeitig vom angeregten auf den Grundzustand desaktiviert, so ist die Quantenausbeute φ kleiner 1. Wird jedoch z.B. durch Bestrahlung eine Radikalkettenreaktion initiiert, so kann die Quantenausbeute 1 000, 10 000 und mehr betragen.

[++] Manche photochemischen Prozesse können auch sensibilisiert werden.

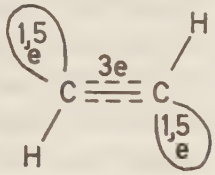


Die angeregten Zustände besitzen eine Lebensdauer von ca. 10^{-8} Sekunden. Danach geben alle Zustände, die höher als S_1 liegen, einen Teil ihrer Energie über Stoß-Stoß-Wechselwirkung wieder ab und kehren in S_1 zurück. Von diesem niedrigsten angeregten Zustand S_1 kann nun das Molekül in vielfältiger Weise die Anregungsenergie verlieren:

1. Das angeregte Molekül kehrt aus S_1 in den Grundzustand zurück unter Emission der aufgenommenen Energie als Strahlung. D.h., das Molekül fluoresziert.
2. Das Molekül wird über Stoß-Stoß-Wechselwirkung strahlungslos desaktiviert.
3. Das Molekül gibt zunächst strahlungslos einen Teil seiner Energie ab, wobei es aus S_1 in einen energetisch etwas tiefer liegenden Triplettzustand T überführt wird. Danach erfolgt unter Aussendung von Strahlung Rückkehr in S_0. Da der Triplettzustand an und für sich verboten ist, besitzt er eine relativ große Lebensdauer, d.h., das Molekül phosphoresziert.
4. Das Molekül stabilisiert sich aus S_1 heraus, indem es eine photochemische Reaktion eingeht.

In der Regel ist über den Charakter eines angeregten Zustandes, insbesondere hinsichtlich seiner Struktur, nichts bekannt. Eine Ausnahme hiervon bilden die Acetylene, mit deren Photochemie sich diese Arbeit beschäftigt. Wie C.K.INGOLD (17) durch Analyse von Schwingungsspek-

tren sehr wahrscheinlich machen konnte, besitzen Acetylene im angeregten Zustand sowohl elektronisch als auch sterisch die Konfiguration eines trans-Äthylens. So kommt z.B. dem Acetylen selbst im angeregten Zustand nach INGOLD folgende Struktur zu:



Wie wir eingangs schon gesehen haben, erfolgt bei der photochemischen Reaktion von Äthylenen in den meisten Fällen Photocycloaddition zu den entsprechenden Cyclobutan-Derivaten. Die Photocycloaddition erfolgt dabei, wie H. STEGEMEYER (18) nachweisen konnte, entgegen früheren Ansichten nicht aus dem cis-, sondern aus dem trans-Zustand des Äthylens heraus.

Bei Übertragung des eben Angeführten auf Acetylene, die ja im angeregten Zustand einem trans-Äthylen entsprechen, sollte, gleiches Reaktionsverhalten vorausgesetzt, bei Belichtung ebenfalls Photocycloaddition auftreten, was dann zu den entsprechenden Cyclobutadien-Derivaten führen müßte. Wegen der großen Instabilität des doppelt ungesättigten Vierringes ist es in Übereinstimmung mit der Theorie (19) bis heute jedoch noch nicht gelungen, Cyclobutadien bzw. eines seiner Derivate in Substanz zu isolieren. Versuche zur Darstellung von Cyclobutadien bzw. Cyclobutadien-Derivaten führten infolge von Dimerisation und zahlreicher anderer Ausweichreaktionen (20, 21, 22, 23) immer zu Folgeprodukten, deren Entstehen jedoch zwanglos über das intermediäre Auftreten der entsprechenden Cyclobutadien-Derivate erklärt werden kann. Tatsächlich konnte das intermediäre Auftreten der entsprechenden Cyclobutadien-Derivate bei einigen der Experimente überzeugend nachgewiesen werden (24, 25). Auch bei der Photochemie der Acetylene ist deswegen, Photocycloaddition vorausgesetzt, nicht mit Cyclobutadien-Derivaten, sondern mit deren Folgeprodukten zu rechnen. Tatsächlich läßt sich auch hier die Entstehungsweise der bei Photoreaktion von Acetylenen sich bildenden Produkte zwanglos über das intermediäre Auftreten der entspre-

chenden Cyclobutadien-Derivate erklären. Dies ist z.B. bei der photochemischen Bildung von 1, 2, 3-Triphenyl-naphthalin und 1, 2, 3-Triphenylazulen aus Tolan (S.2 und 3) (5) der Fall und trifft, wie sich noch zeigen wird, auch auf die durch Belichtung der in dieser Arbeit behandelten o-Bis-äthinylbenzole entstehenden Produkte zu. Wenn bisher für die Existenz des intermediär auftretenden Cyclobutadiens bei den photochemischen Reaktionen der Acetylene (immer Photocycloaddition vorausgesetzt) noch kein schlüssiger Beweis vorliegt, so wird dies auf Grund der obigen Ausführungen zumindest doch sehr wahrscheinlich gemacht.

Es ist bis heute in der Regel nicht möglich, auf Grund theoretischer Überlegungen und Betrachtungen vorherzusagen, ob eine chemische Verbindung bei Belichtung eine Photoreaktion eingeht oder nicht. Auch über die Art der bei eintretender Photoreaktion entstehenden Produkte lassen sich in den meisten Fällen keine sicheren Voraussagungen treffen. Die neuerdings veröffentlichten Auswahlregeln von HOFFMANN und WOODWARD (26) stellen einen ersten Versuch dar, auf Grund theoretischer Überlegungen vorherzusagen, wann eine chemische Verbindung eine thermische Reaktion und wann sie eine photochemische Reaktion eingeht. Naturgemäß finden bei diesen Auswahlregeln, die bisher nur auf Olefine anwendbar sind, die thermischen Reaktionen bevorzugte Beachtung, weil sie, wie z.B. die DIELS-ALDER-Reaktion, weit besser untersucht sind als photochemische Reaktionen. Vorerst ist die Photochemie auf das Experiment angewiesen. Experimentelle Daten zu sammeln und eventuelle Zusammenhänge aufzuzeigen, die es eines Tages erlauben, auf Grund theoretischer Überlegungen Voraussagen zu treffen, darin liegt eine der Hauptaufgaben und der besondere Reiz der Photochemie.

III. Problemstellung dieser Arbeit

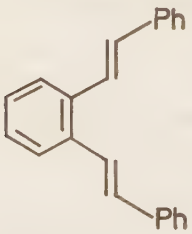
Ziel der vorliegenden Arbeit war es, nach Erarbeitung von Synthesewegen für o-Bis-äthinyl-benzole (sofern unbekannt) die Photochemie derartiger Verbindungen zu untersuchen. Im einzelnen sollte geklärt werden, ob die gegebenenfalls eintretende Photoreaktion intra- oder intermolekular verläuft und welche Produkte dabei entstehen; wie die optimalen Versuchsbedingungen hinsichtlich der Ausbeute dieser Produkte sind, und welchen Einfluß "elektronensaugende" bzw. "elektronenschiebende" Substituenten auf die Reaktivität der C C-Dreifachbindungen ausüben.

Daran anschließend sollte die Deutung eines Reaktionsmechanismus für die photochemischen Reaktionen der o-Bis-äthinyl-benzole versucht und unter anderem die Frage diskutiert werden, ob bei der Photochemie der o-Bis-äthinyl-benzole mit dem intermediären Auftreten der entsprechenden Cyclobutadien-Derivate zu rechnen ist.

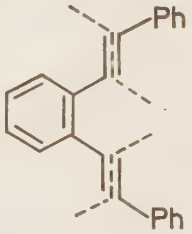
B. THEORETISCHER TEIL

I. Photochemie des o-Distyryl-benzols

Der Photochemie des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols und anderer o-Bis-äthinylbenzole, die ja das eigentliche Thema dieser Arbeit ist, soll die Photochemie des o-Distyryl-benzols vorangestellt werden. Einmal ist das o-Distyryl-benzol die Ausgangsverbindung des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols, so daß sich schon der Vollständigkeit halber im Rahmen systematischer Untersuchungen die Belichtung des Diolefins anbietet. Zum anderen soll Acetylenen im angeregten Zustand sowohl elektronisch als auch sterisch die Konfiguration eines Olefins zukommen. So gesehen entspräche das angeregte o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol dem o-Distyryl-benzol, und die Belichtung des letzteren könnte Voraussagen ermöglichen hinsichtlich des prinzipiellen Geschehens bei der Belichtung des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols.



o-Distyryl-benzol



o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol
im angeregten Zustand nach INGOLD

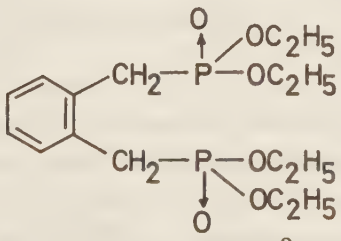
Diese eventuell möglichen Voraussagen können sich naturgemäß nicht auf die Art der bei der Belichtung entstehenden Verbindungen beziehen; denn ein angeregtes Acetylen ist trotz allem etwas anderes als ein Olefin, wohl aber, wie schon oben angeführt, auf die Art des prinzipiellen Geschehens, ob etwa z.B. intramolekulare Photoreaktion oder intermolekulare Photodimerisation erfolgt.

Schließlich spricht noch ein anderer Grund für die Belichtung des o-Distyryl-benzols. Wie H. STEGEMEYER (18) nachweisen konnte, erfolgt die Photocycloaddition des Stilbens aus dem trans-Zustand heraus. Was

nun das o-Distyryl-benzol betrifft, so kann es, wie Modellversuche zeigen, aus sterischen Gründen keine cis-Form einnehmen, sondern lediglich in der trans-Form (siehe Formel) vorliegen. Diese Tatsache kann mittels IR- und NMR-Spektroskopie bewiesen werden (Seite 17). Eine bei Belichtung des o-Distyryl-benzols eventuell stattfindende Photocycloaddition (wie wir später sehen werden, ist dies wirklich der Fall) muß also notgedrungen aus dem trans-Zustand heraus erfolgen und erbrächte somit einen weiteren Beweis dafür, daß die Photocycloaddition von Olefinen aus dem trans-Zustand heraus erfolgt.

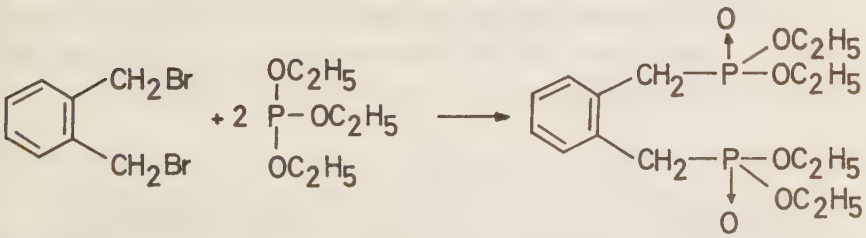
1. Darstellung der Ausgangsprodukte

a) Darstellung von o-Xylylen-diphosphonsäure-tetraäthylester



fest, farblos, Fp 49°C

Der o-Xylylen-diphosphonsäuretetraäthylester (28) wurde durch Umsetzung von o-Xylylendibromid (29) mit Triäthylphosphit [+)] gewonnen.



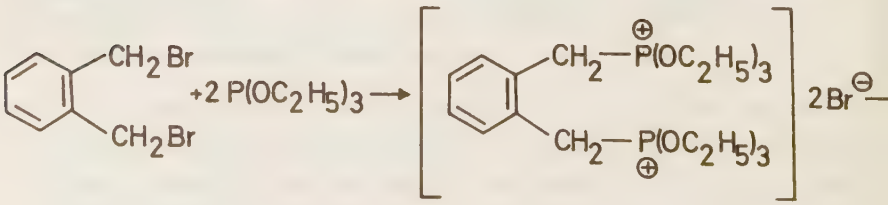
[+)] Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen/Rhein, bin ich für die Überlassung größerer Mengen von Triäthylphosphit sehr zu Dank verpflichtet.

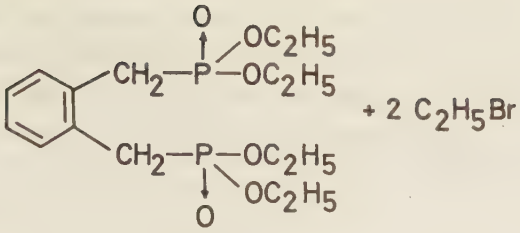
Bei dieser nach A. MICHAELIS (30, 31) und A. ARBUSOW (32, 33, 34) benannten Reaktion ist folgendes zu beachten:

Die Umsetzung von o-Xylylendibromid mit Triäthylphosphit liefert neben dem Phosphonsäureester zwei Mole Äthylbromid. Da das entstehende Äthylbromid nun seinerseits leicht mit noch nicht umgesetztem Triäthylphosphit reagiert, muß es möglichst schnell aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Dies geschieht im Falle des Äthylbromids am einfachsten durch Abdestillieren. Weiterhin ist zu beachten, daß sich Phosphorigsäure-trialkylester, wie z.B. Triäthylphosphit, die selbst alkylierende Eigenschaften besitzen, beim Erhitzen auf höhere Temperaturen zu den entsprechenden Phosphonsäureestern isomerisieren

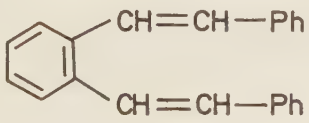
Es muß also bei Temperaturen gearbeitet werden, bei denen einerseits die Reaktion des Triäthylphosphits mit dem Alkylhalogenid gewährleistet ist, andererseits aber noch keine Isomerisierung des Phosphorigsäuretrialkylesters zum entsprechenden Phosphonsäureester erfolgt. Im vorliegenden Fall beträgt die Reaktionstemperatur 140°C. Die Ausbeute an o-Xylylen-diphosphonsäure-tetraäthylester beträgt dabei 91% der Theorie.

Nach W. GERRAD und W. J. GREEN (35) verläuft die Bildung von Phosphonsäureestern aus Alkylhalogeniden und Phosphorigsäure-trialkylestern über phosphoniumsalzartige Intermediärprodukte, die jedoch nur selten isoliert werden können. Für die Umsetzung von o-Xylylendibromid mit Triäthylphosphit ergibt sich damit folgendes Reaktionsschema:



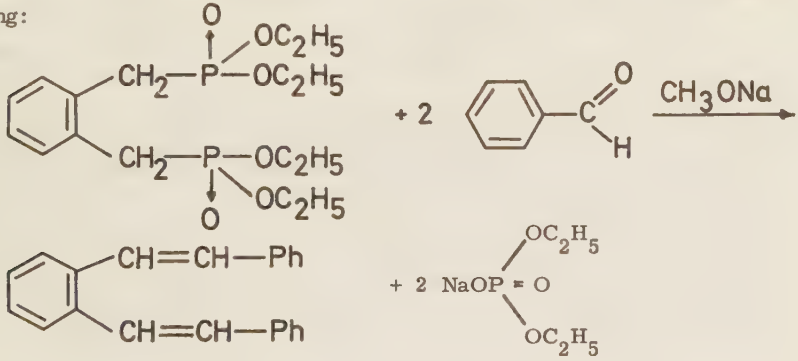


b) Darstellung von o-Distyryl-benzol



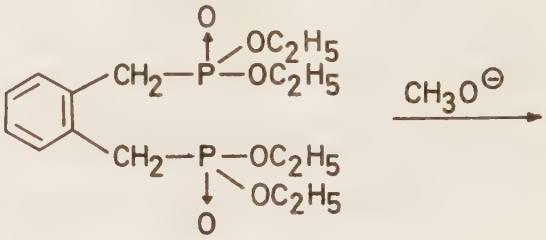
fest, farblos, Fp 117°C

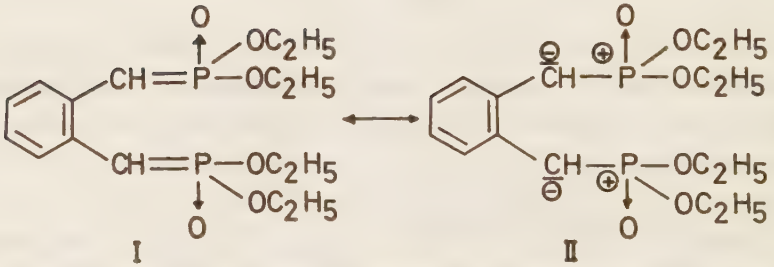
Die Darstellung von o-Distyryl-benzol (o-Styryl-stilben) (28) geschieht durch Umsetzen von o-Xylylen-diphosphonsäuretetraäthylester mit Benzaldehyd im alkalischen Medium und verläuft nach folgender Bruttogleichung:



Wie G. WITTIG (36) fand, führt die Umsetzung von Phosphin-alkylenen mit Carbonylverbindungen im alkalischen Medium zu den entsprechenden Phosphinoxiden und Olefinen. Dabei bildet sich die Doppelbindung stets an der Stelle aus, an der ursprünglich die Carbonylgruppe saß. Diese WITTIG-Reaktion wurde nun von H. POMMER (37) so abgewandelt, daß anstelle von Phosphin-alkylenen Phosphonsäureester eingesetzt werden.

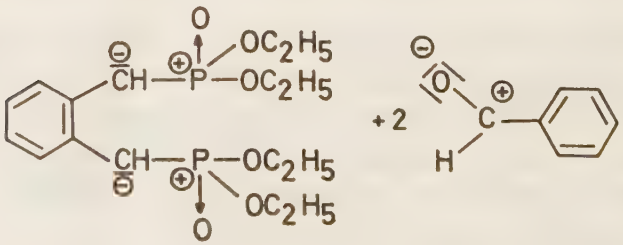
Voraussetzung für diese von H. POMMER abgewandelte Reaktion ist, daß das α-C-Atom im Phosphonsäureester bewegliche H-Atome besitzt, die im alkalischen Milieu leicht abgegeben werden können. Der Reaktionsmechanismus bei der Darstellung des o-Distyryl-benzols kann wie folgt formuliert werden:

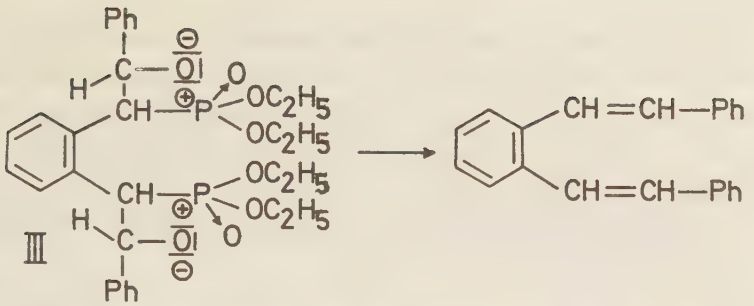




I II

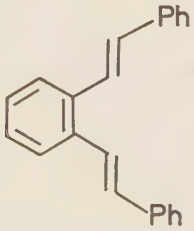
Unter dem Einfluß einer Base, in diesem Fall Na-Methylat, wird zunächst je ein Proton von den beiden α-ständigen Methylengruppen des o-Xylylen-diphosphonsäuretetraäthylesters abgelöst unter Ausbildung einer Phosphin-ylen ähnlichen Struktur I, die im Gleichgewicht mit einer Ylid-Form II steht. II kann sich nun an die aufgerichtete Carbonylfunktion des Benzaldehyds anlagern, wobei das Betain III entsteht.





Aus III erfolgt dann Abspaltung von zwei Molen Mono-natrium-diäthyl-phosphat unter Bildung von o-Distyryl-benzol.

Wie schon auf Seite 13 erwähnt, liegt das o-Distyryl-benzol nur in der trans-trans-Form vor.



Die beiden anderen stereoisomeren Formen, die cis-cis- und cis-trans-Form, sind, wie schon DREIDING-Modelle zeigen, aus sterischen Gründen nicht sehr wahrscheinlich. Darüberhinaus läßt sich das ausschließliche Vorliegen der trans-trans-Form IR- und NMR-spektroskopisch beweisen. Das IR-Spektrum des o-Distyryl-benzols (Abb. 1) zeigt im wesentlichen nur die C-H- und Phenylgerüst-Schwingungsbanden, jedoch nicht die für Olefine charakteristische C=C-Doppelbindungs-Schwingung.

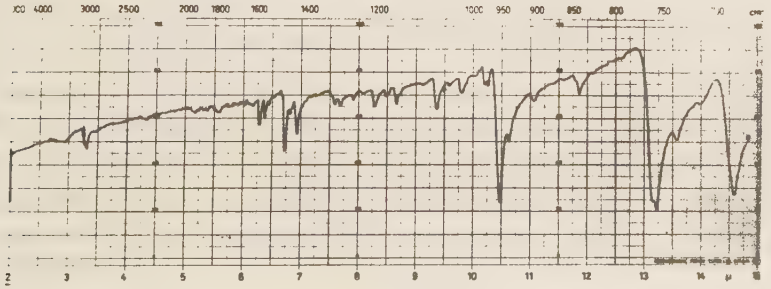


Abb. 1 IR-Spektrum des o-Distyryl-benzols

Letzteres ist immer dann der Fall, wenn ein auf beiden Seiten gleich oder nahezu gleich substituiertes Olefin in der trans-Form vorliegt. Solche Olefine sind in bezug auf die Doppelbindungs-Schwingung IR-inaktiv, da sich bei Anregung dieser Schwingung das Dipolmoment des Moleküls nicht ändert. Einen weiteren Beweis für die trans-trans-Form des o-Distyryl-benzols liefert das NMR-Spektrum dieser Verbindung (Abb. 2).

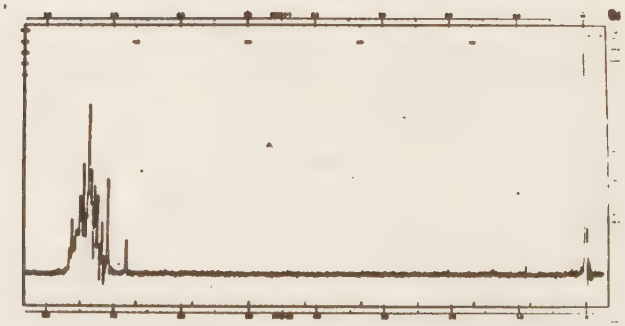


Abb. 2 NMR-Spektrum des o-Distyryl-benzols

Neben den aromatischen Protonen zeigt es die olefinischen Protonen, die mit J = 16,2 Hz koppeln. Diese Kopplung der olefinischen Protonen mit J = ca. 17 Hz ist für trans-Olefine charakteristisch und wird als Beweis für das Vorliegen einer trans-Konfiguration angesehen (38). Protonen von cis-Olefinen koppeln dagegen nur mit J = ca. 10 Hz (39). Somit ist es als sicher anzusehen, daß das o-Distyryl-benzol in der trans-trans-Form vorliegt.

2. Belichtung des o-Distyryl-benzols und Isolierung des dabei entstehenden Photodimeren

Der Belichtung soll, wie auch in allen folgenden Fällen, das Absorptionsspektrum der zu bestrahlenden Substanz vorangestellt werden und mit dem Emissionsspektrum der verwendeten Lichtquelle verglichen werden. Dies soll, wie auf Seite 5 schon ausgeführt, dazu dienen zu entscheiden, ob auf Grund der spektralen Eigenschaften der zu belichtenden Substanz und der Lichtquelle eine Photoreaktion prinzipiell möglich ist oder nicht.

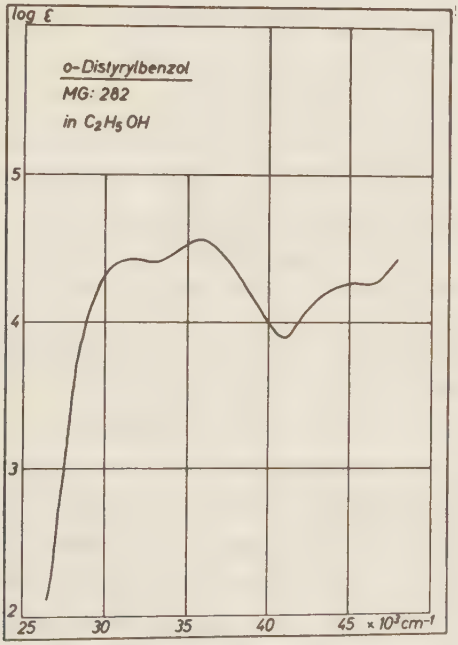


Abb. 3 UV-Spektrum des o-Distyryl-benzols

Als Lichtquelle wurde der Quecksilber-Hochdruckbrenner S 81 der Quarzlampengesellschaft Heraeus/Hanau verwendet. Als Kühler diente ein Quarzmantel. Abb. 4 gibt die relativen Intensitäten der von diesem Brenner emittierten Linien wieder. Dabei ist zu beachten, daß in den

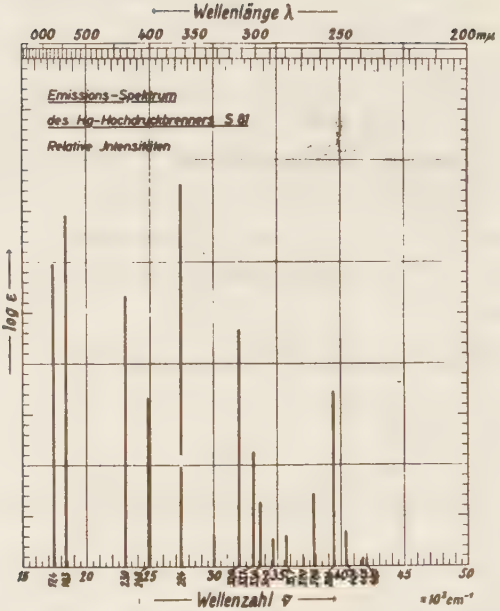


Abb. 4 Emissionsspektrum des Hg-Hochdruckbrenners S 81

angegebenen Intensitäten der drei Linien bei 39, 4; 24, 8 und 17, 4 · 10^3 cm^{-1} auch die kontinuierliche Strahlung in der Umgebung der Linien enthalten ist. Wie Abb. 3 zeigt, ist die Grundbedingung bei Photoreaktionen - eine Verbindung reagiert nur dann, wenn sie Licht absorbiert - beim o-Distyryl-benzol gut erfüllt. Von den emittierten Linien der Lichtquelle kommen vor allen Dingen die Linien relativ hoher Intensität bei 33, 1 und 32 · 10^3 cm^{-1}, die in das langwellige Maximum des o-Distyryl-benzols eingestrahlt werden, zur Wirkung. Auch die Linie mit der größten Intensität bei 24, 8 · 10^3 cm^{-1} dürfte zum Teil noch zur Geltung kommen.

Die Belichtung des o-Distyryl-benzols (o-Distyryl-stilbens) kann analog der Belichtung von Stilben (40) in Benzol oder Äther durchgeführt werden. Die Belichtung geschieht in 10%iger Lösung und unter Ausschluß von Luftsauerstoff (Reinstickstoff) [+].

[+] Die Belichtung von Stilbenen in verdünnter Lösung und im Beisein von Oxydationsmitteln führt zu Phenanthrenen (41), in konzentrierter Lösung und ohne Oxydationsmittel tritt dagegen Photocycloaddition ein (40).

Der Aufbau der in diesem und allen weiteren Fällen benutzten Belichtungsapparatur ist im praktischen Teil dieser Arbeit dargestellt. Das verwendete Lösungsmittel hat keinen Einfluß auf Art und Umsatz der Photoreaktion. Die Belichtungsdauer beträgt 8 Stunden. Nach dieser Zeit hat sich das o-Distyryl-benzol quantitativ umgesetzt, und es läßt sich kein Ausgangsprodukt mehr nachweisen. Es gibt in diesem Fall zwei einfache Möglichkeiten, den vollkommenen Umsatz des o-Distyryl-benzols und damit das Ende der Photoreaktion festzustellen. Einmal fluoresziert das o-Styrylstilben [+)] bei Belichtung sehr stark. Mit fortschreitendem Umsatz verschwindet die Fluoreszenz mehr und mehr. Belichtet man nach Verschwinden der Fluoreszenz noch 2 Stunden weiter, so ist vollkommener Umsatz erreicht. Besser ist es, sich durch Aufnahme von IR-Spektren vom Fortschreiten bzw. Ende des Umsatzes zu überzeugen. Das o-Distyryl-benzol besitzt zwar nicht die für Olefine charakteristische -C=C-Doppelbindungsschwingungsbande bei 6 μ, weil es, wie auf Seite 18 angeführt, in der trans-trans-Form vorliegt. Das o-Distyryl-benzol hat aber im IR-Spektrum eine Bande starker Intensität bei 10, 3 μ, die von der Deformationsschwingung der olefinischen Protonen herrührt. Diese Bande verschwindet nach quantitativem Umsatz des o-Distyryl-benzols gänzlich (vergleiche die beiden IR-Spektren).

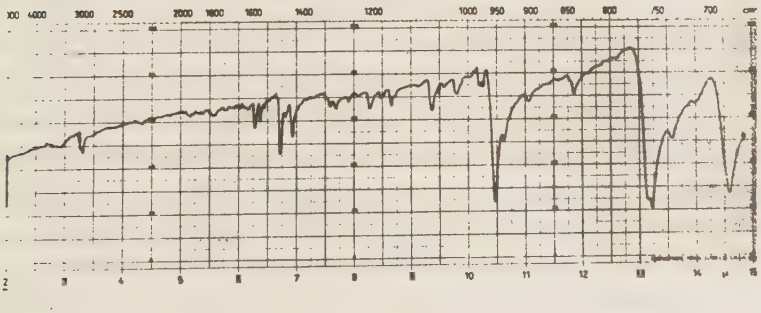


Abb. 5 IR-Spektrum des o-Distyryl-benzols

+) Die entsprechende para-Verbindung wird von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen/Rhein, als optischer Aufheller für Textilien vertrieben.

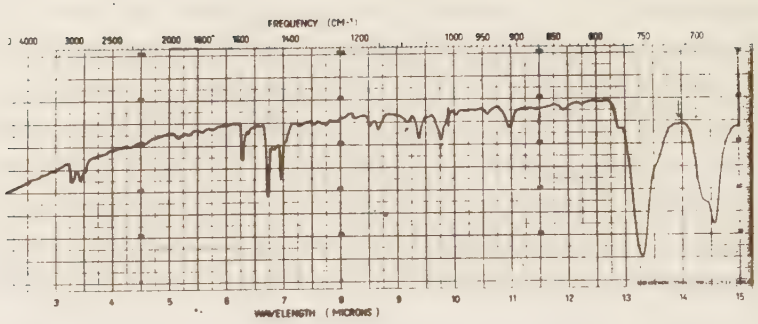


Abb. 6 IR-Spektrum des Belichtungsproduktes

Die Isolierung des Belichtungsproduktes von o-Distyryl-benzol geschieht durch Abziehen des Lösungsmittels, die Reinigung durch Umkristallisation.

3. Strukturaufklärung des photodimeren o-Distyryl-benzols

a) Analytik des Photodimeren

Das Molekulargewicht wurde nach Beckmann zu 536 bestimmt. Massenspektroskopisch ergab sich der Wert 564, also genau das Doppelte vom o-Distyryl-benzol (282). In Verbindung mit der Elementaranalyse läßt sich die Summenformel $C_{44}H_{36}$ aufstellen. Es hat also ganz eindeutig Photodimerisation stattgefunden. Das Photodimere läßt sich weder an Pt unter Normalbedingungen, noch unter Druck (40 atü, 80-100°C) an Raney-Nickel katalytisch hydrieren. Ferner addiert es kein Brom. Das photodimere o-Distyryl-benzol enthält also keine olefinischen Doppelbindungen mehr. Dies läßt den weiteren Schluß zu, daß nicht nur einfache Photodimerisation, sondern doppelte Photocycloaddition stattgefunden haben muß. Das analysenreine Photodimere schmilzt uneinheitlich von 60-72°C und dürfte demnach ein Gemisch verschiedener stereoisomerer Formen sein [+].

[+] Die zu Cyclobutan-Derivaten führende Belichtung von Stilbenen liefert in der Regel ein Gemisch verschiedener stereoisomerer Formen; z.B. Zimtsäure.

b) Massen-, IR-, NMR- und UV-Spektren des Photodimeren

Im Massenspektrum tritt zur Hauptsache der Molekülpeak m/e 564 auf. Dies ist jedoch nur dann der Fall, wenn das Spektrum bei einer Temperatur unterhalb 150°C aufgenommen wird. Ab 150°C tritt in verstärktem Maße die halbe Molekülmasse 282 auf. Diese halbe Masse tritt nicht etwa als m/2e, also doppelt ionisiert, sondern als echte halbe Masse m/e = 282 auf. Ab 180°C tritt der Molekülpeak m/e = 564 überhaupt nicht mehr auf, und man findet nur noch die halbe Masse m/e = 282 als Molekülpeak. Daraus ergibt sich, daß das photodimere o-Distyryl-benzol thermisch nicht stabil ist und ab Temperaturen höher als 150°C wieder in zwei Hälften zerfällt.

Das IR-Spektrum des Photodimeren (Seite 22) zeigt gegenüber dem des o-Distyryl-benzols als einzige Veränderung praktisch nur das Verschwinden der Bande bei 10,3 µ. Es liefert also im wesentlichen einen Beweis mehr dafür, daß im Photodimeren des o-Distyryl-benzols keine olefinischen Doppelbindungen mehr enthalten sind.

Das NMR-Spektrum ist sehr komplex. Außer einer Gruppe von Phenylprotonen um τ = 3,08 zeigt es drei nahe beieinander liegende Peaks (τ = 8,65; 8,83 und 9,11), die gesättigten Protonen zukommen und einen weiteren Peak bei τ = 5,45, der sterisch stark gehinderten Protonen [+)] zugesprochen werden kann. Eine einwandfreie Deutung des NMR-Spektrums hinsichtlich der Struktur des Photodimeren ist nicht möglich. Dies ist nicht weiter verwunderlich, wenn man bedenkt, daß es sich beim photodimeren o-Distyryl-benzol sehr wahrscheinlich um ein Gemisch verschiedener stereoisomerer Formen handelt. Immerhin widerspricht das NMR-Spektrum der unten aufgestellten Struktur für das photodimere o-Distyryl-benzol keineswegs.

Das UV-Spektrum des Photodimeren ist uncharakteristisch. Ein Vergleich mit dem UV-Spektrum des o-Distyryl-benzols zeigt, daß die Absorption des Photodimeren gegenüber der Ausgangsverbindung um

+) Bei Strukturbetrachtungen anhand von DREIDING-Modellen lassen sich für das photodimere o-Distyryl-benzol u.a. tatsächlich Strukturen aufstellen, die sterisch stark gehinderte Protonen besitzen.

etwa 2 000 cm^{-1} kurzwellig verschoben ist. Dies dürfte auf das Verschwinden der Doppelbindungen infolge der Photodimerisation des o-Distyryl-benzols zurückzuführen sein.

c) Thermische Zersetzung des Photodimeren

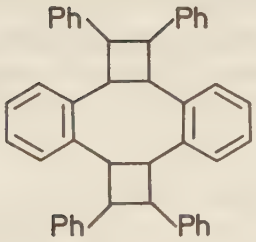
Wie das Massenspektrum schon andeutete, ist das photodimere o-Distyryl-benzol thermisch nicht stabil und zerfällt ab Temperaturen größer als 150°C in zwei Hälften. Es galt also, die Frage zu klären, ob das Photodimere unter r e i n thermischen Bedingungen ebenfalls in zwei Hälften zerfällt und vor allen Dingen, zu w a s es zerfällt. In mehreren durchgeführten Experimenten konnte gezeigt werden, daß das photodimere o-Distyryl-benzol bei Erhitzen auf 180-200°C im Vakuum quantitativ wieder zu o-Distyryl-benzol zerfällt. Dieser thermische Zerfall einer Verbindung in das Ausgangsolefin ist für Cyclobutan-Derivate charakteristisch und liefert einen wesentlichen Beitrag, worauf im nächsten Punkt ausführlich eingegangen wird, zur Strukturermittlung des photodimeren o-Distyryl-benzols.

d) Zusammenfassende Diskussion und Strukturaufstellung für das Photodimere

Molekulargewicht und Analyse ergeben eindeutig, daß bei Belichtung des o-Distyryl-benzols Photodimerisation eingetreten ist. Die Versuche zur katalytischen Hydrierung und Bromaddition sowie das IR-Spektrum beweisen, daß im photodimeren o-Distyryl-benzol keine olefinischen Doppelbindungen mehr vorhanden sind.

Die Tatsache, daß sich Stilbene und verwandte Verbindungen unter Einfluß von Licht zu Cyclobutan-Derivaten photodimerisieren lassen (so entsteht z.B. aus Stilben selbst Tetraphenylcyclobutan (2); aus Zimtsäure Truxillsäure (1) usw.), macht wahrscheinlich, daß auch im vorliegenden Fall ein Cyclobutan-Derivat gebildet wird.

Da im Photodimeren keine olefinischen Doppelbindungen nachgewiesen werden können, muß eine zweifache Cycloaddition stattgefunden haben, die zu einem Bis-cyclobutan-Derivat führt. Man kann also für das photodimere o-Distyryl-benzol folgende Struktur aufstellen:



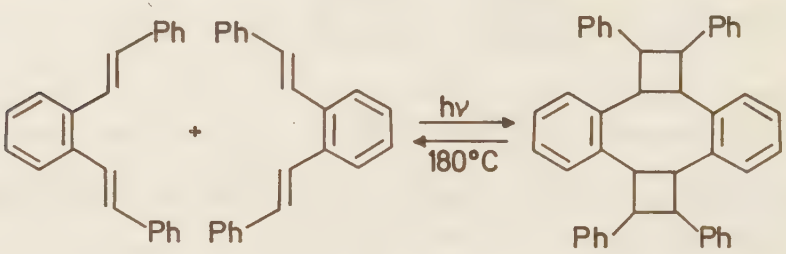
Für die Richtigkeit dieser Struktur spricht vor allem die schon erwähnte thermische Spaltung in das Ausgangs-Diolefin.

Die thermische Lösung einer oder mehrerer C-C-Einfachbindungen verläuft im allgemeinen bei hohen Temperaturen und wegen der meist zahlreichen gleichberechtigten Spaltungsmöglichkeiten wenig einheitlich. Sie kann aber in Ausnahmefällen, wenn genau definierte Reaktionsprodukte entstehen, zum Zwecke der Konstitutionsermittlung ausgewertet werden.

Eine der wichtigsten einheitlich verlaufenden Spaltungsreaktionen ist der Zerfall von Cyclobutanverbindungen in zwei Olefinmoleküle, d.h. die Gegenreaktion der Olefindimerisierung. So entsteht bei der thermischen Spaltung aus Cyclobutan Äthylen, aus Truxillsäure wieder Zimtsäure (42) und so weiter. Besonders leicht erfolgt dieser Zerfall in zwei Olefinmoleküle dann, wenn die C-C-Bindungen im Vierring durch allylständige Doppelbindungen im Sinne der STAUDINGER-SCHMIDT-Regel aktiviert sind. Dies ist z.B. beim Tetraphenyl-cyclobutan der Fall, welches sehr leicht wieder in Stilben zerfällt, oder beim Bis-biphenylen-cyclobutan, welches sich wieder zu Phenanthren spalten läßt (42).

Auch beim photodimeren o-Distyryl-benzol sind die C-C-Einfachbindungen in den beiden Vierringen auf Grund allylständiger Doppelbindungen aktiviert, wodurch es sehr leicht wieder in zwei Moleküle o-Distyryl-benzol zerfällt. Wichtiger als der leichte Zerfall selbst ist jedoch die Tatsache, daß sich dabei das Ausgangs-Diolefin zurückbildet, denn dies beweist, daß dem photodimeren o-Distyryl-benzol die Struktur eines

Bis-cyclobutan-Derivates zukommt. Auch die Analytik und spektroskopischen Daten stehen im Einklang mit dieser Struktur. Für Bildung und Zerfall des Photodimeren läßt sich folgende Bruttogleichung aufstellen:

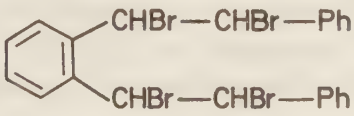


In der Gleichung ist angedeutet, daß die zweifache Photocycloaddition des o-Styryl-stilbens aus dem trans-trans-Zustand heraus erfolgt. Wie zu Anfang dieses Kapitels schon ausgeführt wurde, konnte H.STEGEMEYER (18) nachweisen, daß die Photocycloaddition von Stilbenen entgegen früheren Ansichten nicht aus dem cis-Zustand, sondern aus dem trans-Zustand heraus erfolgt. Ferner wurde dargelegt, daß das o-Distyryl-benzol nur im trans-trans-Zustand vorliegen kann. Da nun bei Belichtung von o-Distyryl-benzol tatsächlich Photocycloaddition stattfindet, so ist damit ein weiterer Beweis dafür erbracht, daß die Photocycloaddition von Stilbenen aus dem trans-Zustand heraus erfolgt. Des weiteren soll, wie eingangs geschildert, Acetylenen im angeregten Zustand nach C.K.INGOLD (17) die Konfiguration eines trans-Olefins zukommen. Welche Überlegungen ergeben sich daraus hinsichtlich der Photochemie des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols, die Gegenstand des nächsten Kapitels ist? Das o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol entspräche nach INGOLD im angeregten Zustand dem o-Distyryl-benzol. Gleiches Reaktionsverhalten vorausgesetzt, müßte bei Belichtung des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols Photocycloaddition zu einem Bis-cyclobutadien-Derivat eintreten. Nach den bisherigen Erfahrungen sind Cyclobutadiene nicht in Substanz faßbar. Sie stabilisieren sich durch Umwandlung in andere Produkte. Bei der Belichtung des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols ist also mit Photodimeren zu rechnen, deren Entstehen eventuell über intermediär auftretendes Cyclobutadien erklärt werden kann.

II. Photochemie des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols

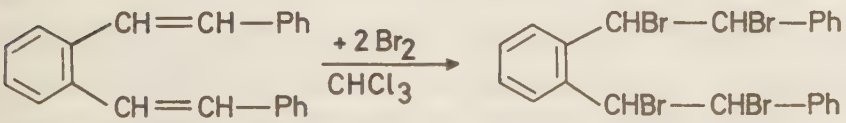
1. Darstellung der Ausgangsprodukte

a) Darstellung von Tetrabrom-o-styrylstilben



fest, farblos, Fp 171°C

Das Tetrabrom-o-styrylstilben wurde durch Addition von Brom an o-Distyryl-benzol in Chloroform dargestellt.



Die Addition von Brom an Äthylene geht grundsätzlich stufenweise, radikalisch oder ionisch, vor sich (43). Dabei ist natürlich auch mit einer mehr oder weniger großen Überlagerung dieser beiden Mechanismen zu rechnen. Vorwiegend ionisch verläuft die Bromaddition in polaren Lösungsmitteln, welche eine heterolytische Spaltung der Br_2-Moleküle begünstigen. Im vorliegenden Fall (Bromaddition in $CHCl_3$ in der Kälte und im Dunklen) dürfte sehr wahrscheinlich ein ionischer Mechanismus vorliegen.

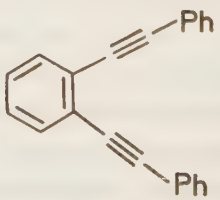
Allgemein ist die Geschwindigkeit der Bromaddition innerhalb weiter Grenzen von der Konstitution des Olefins, insbesondere von den induktiven und elektromeren Effekten der am doppelt gebundenen C-Atom stehenden Substituenten, abhängig. "Elektronenschiebende" Substituenten, z.B. die Phenylgruppe, bewirken eine Beschleunigung der Bromaddition.

Doppelbindungen vom Stilbentypus lagern daher in der Regel rasch und ohne Schwierigkeiten Brom an. Auch im vorliegenden Fall, Bromaddition an o-Distyryl-stilben, trifft dies zu, so lange man nur die Hälfte (1 Mol) der nötigen Brommenge (2 Mol) zugibt. Danach erfolgt die Bromaufnahme nur noch langsam. Hierfür sind sicherlich sterische Gründe verantwortlich zu machen. Durch genügend langes Stehenlassen des Reaktionsgemisches, nach erfolgter Bromzugabe von 2 Mol, läßt sich aber ohne weiteres volle Absättigung der Doppelbindungen zum Tetrabrom-o-styrylstilben erreichen.

Bei der Aufarbeitung des Tetrabrom-o-styrylstilbens ist zu beachten, daß die durch Bromaddition an 1,2-Diarylolefine entstehenden 1,2-Dibrom-diaryl-äthane sehr leicht Bromwasserstoff abspalten und in die entsprechenden Brom-olefine übergehen können (44). Um ein definiertes Reaktionsprodukt zu bekommen, muß also möglichst schonend aufgearbeitet werden.

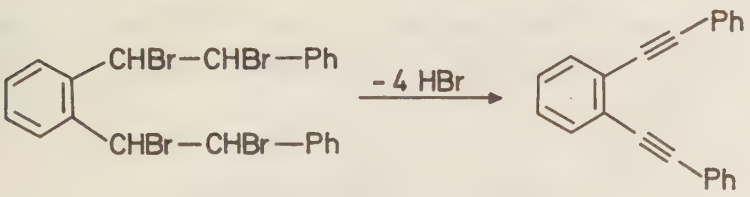
Da das Tetrabrom-o-styrylstilben noch unbekannt war, wurde eine Strukturaufklärung nötig. Die Analytik und das Massenspektrum stehen mit der oben angegebenen Struktur in Einklang. Da des weiteren die Struktur des o-Styrylstilbens gesichert, und uns das Geschehen bei Bromaddition an Olefine bekannt ist, kann logischerweise gefolgert werden, daß die für das Tetrabrom-o-styrylstilben aufgestellte Struktur richtig sein muß. Einen eindeutigen Nachweis für die Richtigkeit der Struktur konnte auf indirektem Wege erbracht werden. Darauf wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

b) Darstellung von o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol



fest, farblos, Fp 52°C

Durch vierfache Dehydrobromierung des Tetrabrom-o-styrylstilbens mittels K-tert.-butylat gelangt man zu o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol.



Die Dehydrohalogenierung ist eine der geläufigsten Methoden, um zu C-C-Mehrfachbindungen zu kommen (45, 46). Die Abspaltung von Halogenwasserstoff unter Ausbildung von Dreifachbindungen ist in der Regel nicht an bestimmte Dehydrohalogenierungsmittel gebunden. Gut bewährt haben sich wasserfreie Alkalialkoholat-Lösungen höher siedender Alkohole. Im vorliegenden Fall wurde eine 1 m K-tert.-butylat-Lösung verwendet. Die Dehydrohalogenierung des Tetrabrom-o-styrylstilbens hat im Dunklen zu geschehen, da das entstehende o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol lichtempfindlich ist.

Da das o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol bislang noch unbekannt war, wurde wiederum eine Strukturaufklärung durchgeführt. Analyse und Molekulargewicht ergaben die Summenformel $C_{22}H_{14}$, die somit mit der für das o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol angegebenen Struktur übereinstimmt. Massenspektroskopisch wurde das Molekulargewicht zu MG = 278 bestimmt. Die Verbindung besitzt also, wie gefordert, 4 H-Atome weniger als das o-Distyryl-benzol (MG = 282). Durch katalytische Hydrierung an Pt/Methanol wird das o-Distyryl-benzol unter Aufnahme von zwei Mol Wasserstoff in ω,ω'-Diphenyl-o-diäthylbenzol übergeführt.

Bei der Hydrierung des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols unter gleichen Bedingungen werden, entsprechend zwei Dreifachbindungen, vier Mol Wasserstoff aufgenommen. Das dabei entstehende Hydrierungsprodukt ist in jeder Hinsicht identisch mit dem ω,ω'-Diphenyl-o-diäthylbenzol.

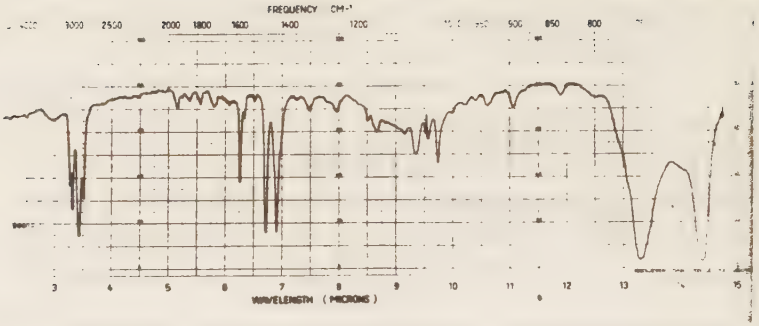


Abb. 7 IR-Spektrum des ω,ω'-Diphenyl-o-diäthylbenzols (Hydrierungsprodukt des o-Distyryl-benzols)

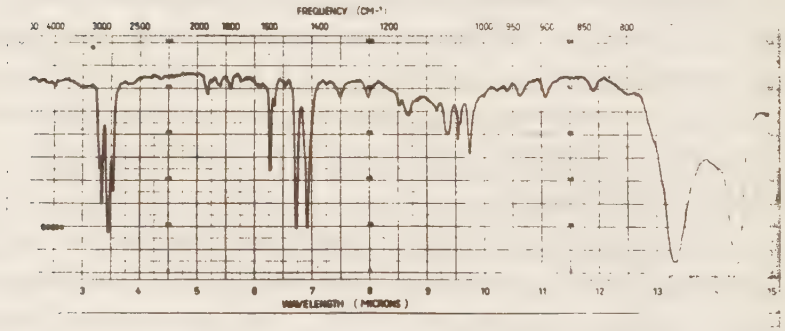


Abb. 8 IR-Spektrum des Hydrierungsproduktes von o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol

Bei der Hydrierung mit Lindlar-Katalysator, an dem keine Doppelbindungen, sondern nur Dreifachbindungen hydriert werden, entsteht aus o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol das o-Distyryl-benzol. Aus dem eben Angeführten ergibt sich eindeutig die Richtigkeit der für das o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol angegebenen Struktur.

Da, wie gezeigt werden konnte, bei Dehydrohalogenierung des durch Bromaddition an o-Distyryl-benzol entstehenden Produktes tatsächlich o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol gebildet wird, ist auch die im vorigen Abschnitt für das Tetrabrom-o-styrylstilben angenommene Struktur sichergestellt.

2. Belichtung des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols und Isolierung des dabei entstehenden grünen Kohlenwasserstoffes

Zuerst soll wieder festgestellt werden, wie sich das Absorptionsspektrum der zu belichtenden Substanz mit dem Emissionsspektrum der Lichtquelle deckt.

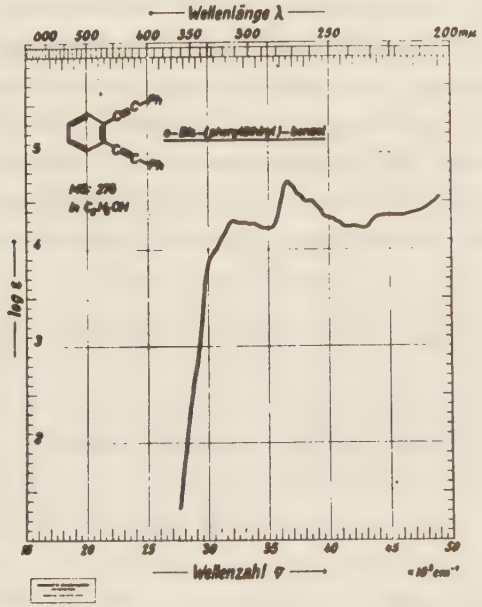


Abb. 9 UV-Spektrum des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols

Wie der Vergleich des UV-Spektrums mit dem auf Seite 20 angeführten Emissionsspektrum der Lichtquelle (Q 81) zeigt, ist die erste Bedingung der Photochemie, nämlich Photoreaktion ist nur dann zu erwarten, wenn eine Verbindung Licht absorbiert, erfüllt.

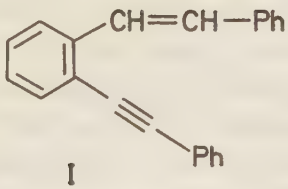
Belichtet man o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol in Cyclohexan bei Zimmertemperatur mit einem Q 81 Quecksilberhochdruckbrenner [+)] (die Konzentration an Diin beträgt dabei 1%), so färbt sich die anfangs farblose

+) Der Aufbau der Belichtungsapparatur wird im praktischen Teil dieser Arbeit beschrieben.

Lösung nach ca. 15 Minuten auffallend grün. Mit zunehmender Belichtungsdauer wechselt die grüne Farbe über braungrün nach dunkelbraun. Nach acht Stunden muß die Belichtung wegen Lampenbelag und wegen starken Zunehmens der optischen Dichte der Lösung abgebrochen werden. Der nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand wird an Al_2O_3 (Akt. 3) auf einer Säule chromatographiert. Man gewinnt so ca. 77% des Ausgangsproduktes zurück. Anschließend werden 3% eines grünen Kohlenwasserstoffes eluiert. Der Rest (20%) besteht aus polymeren Produkten. Der grüne Kohlenwasserstoff wird durch mehrmalige Dünnschichtchromatographie an Kieselgel in reiner Form erhalten. Die Diskussion der Ausbeute an grünem Kohlenwasserstoff in Abhängigkeit von der Konzentration des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols, der Temperatur und dem verwendeten Lösungsmittel ist einem späteren Kapitel vorbehalten.

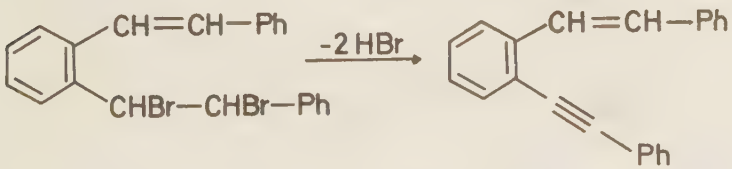
Das oben beschriebene Versuchsergebnis ist bei sorgfältiger Darstellung aller nötigen Ausgangsprodukte und bei größter Reinheit des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols stets in gleicher Weise reproduzierbar. Bei nicht genauer Einhaltung der im praktischen Teil dieser Arbeit gegebenen Arbeitsvorschriften kann es vorkommen, daß man ein o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol erhält, welches, obwohl scheinbar dünnschichtchromatographisch rein, bei Belichtung keinen grünen Kohlenwasserstoff liefert. Dieses o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol enthält einen Quencher, der die gewünschte Photoreaktion verhindert. Um den Quencher zu identifizieren, wurde seine Isolierung angestrebt. Aus einer Charge durch Quencher verunreinigten o-Diacetylens konnte nach mehrmaligem Chromatographieren an Al_2O_3 (Akt. 3) und mehrfacher fraktionierter Kristallisation in geringer Menge eine farblose Substanz isoliert werden, die zwar denselben Rf-Wert wie o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol auf der Dünnschicht aufwies, aber einen Schmelzpunkt von $102^{\circ}C$ besaß gegenüber von $52^{\circ}C$ des o-Diacetylens. Das Molekulargewicht dieser Substanz wurde massenspektroskopisch zu m/e = 280 bestimmt. Die Verbindung besitzt also zwei H-Atome mehr als das o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol (m/e = 278).

Es konnte nachgewiesen werden, daß der Quencher identisch ist mit o-Phenyläthinyl-stilben (I).



I

Dazu wurde o-Phenyläthinyl-stilben (I) auf einem Wege dargestellt, der gleichzeitig die unbeabsichtigte Entstehungsweise des Quenchers aufzeigt. Wie auf Seite 28 schon ausgeführt, wird bei Bromaddition an o-Distyryl-benzol zur entsprechenden Tetrabrom-Verbindung die erste Hälfte der nötigen Brommenge leicht und rasch aufgenommen, während die Absättigung der zweiten Doppelbindung langsam erfolgt und vollkommen nur durch längeres Stehenlassen (12 Stunden), nach Zugabe der ganzen Brommenge, erreicht wird. Arbeitet man also zu frühzeitig auf, so enthält die gewünschte Tetrabrom-Verbindung in mehr oder weniger großen Mengen das Dibromid (II), welches bei anschließender Dehydrobromierung o-Phenyläthinyl-stilben (I) liefert.



II I

Setzt man von vornherein pro Mol o-Distyryl-benzol nur ein Mol Brom zu, so läßt sich in sehr guter Ausbeute o-Phenyläthinyl-stilben (I) darstellen. Dieses so dargestellte o-Phenyläthinyl-stilben ist nun in jeder Hinsicht identisch mit dem auf obige Weise isolierten Quencher.

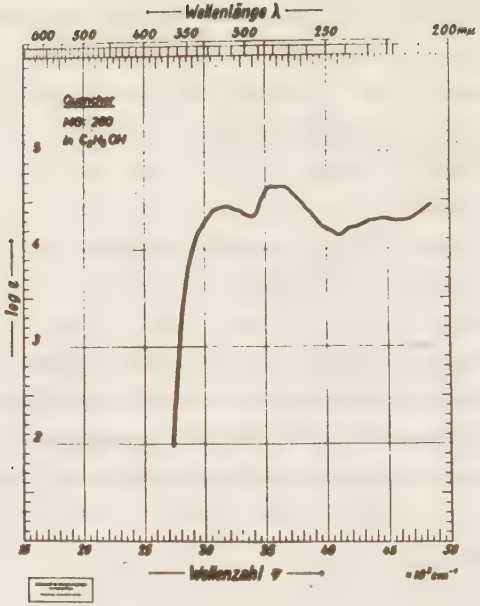


Abb. 10 UV-Spektrum des Quenchers

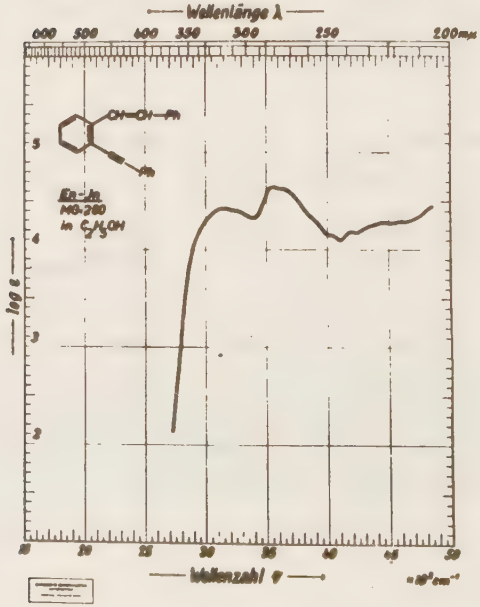
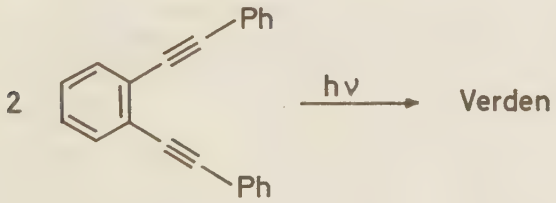


Abb. 11 UV-Spektrum des En-Ins

Setzt man dieses o-Phenyläthinyl-stilben reinem o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol zu, so verringert sich bei Belichten die Ausbeute an grünem Kohlenwasserstoff mit steigender Menge des zugesetzten o-Phenyläthinyl-stilbens. Bei einer Zugabe von 25% o-Phenyläthinyl-stilben wird kein grüner Kohlenwasserstoff mehr gebildet. Man sieht hieraus, daß es sich beim o-Phenyläthinyl-stilben nicht um einen Quencher im eigentlichen Sinn handelt. Die zum grünen Kohlenwasserstoff führende Photoreaktion des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols wird an sich nicht gestört, wie Zugaben von o-Phenyläthinyl-stilben < 25% beweisen. Das Ausbleiben der gewünschten Photoreaktion bei einer Zugabe von 25% o-Phenyläthinyl-stilben ist vielmehr so zu erklären, daß das eingestrahlte Licht vom Stilbenderivat allein absorbiert wird, so daß eine Anregung des Bis-acetylens nicht mehr stattfinden kann. Aus obigen UV-Spektren ist ersichtlich, daß das o-Phenyläthinyl-stilben im selben Bereich absorbiert wie das o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol.

Dem bei Belichtung des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols entstehenden dunkelblau-grünen Kohlenwasserstoff wurde der Name Verden gegeben (47), (48, 49, 50).



3. Versuche zur Strukturaufklärung des Verdens

a) Summenformel und einige allgemeine Eigenschaften des Verdens

Das Verden ist dunkelblau-grün-farben und besitzt einen Schmelzpunkt von 82°C. Das Molekulargewicht wurde nach Beckmann zu 558, nach Rast zu 520 und massenspektroskopisch zu 556 bestimmt. Damit ergibt

sich in Verbindung mit der C/H-Analyse (berechnet: C 94,8%, H 5,2%; gefunden: C 94,44%, H 5,16%) für das Verden die Summenformel $C_{44}H_{28}$. Das Verden ist also ein Dimeres des Ausgangsproduktes o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol. Bei der Belichtung des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols findet somit tatsächlich Photodimerisation statt, wie es in Zusammenhang mit den Ergebnissen bei der Photochemie des o-Distyryl-benzols auf Seite 26 vorausgesagt wurde. Verden ist gut löslich in Benzol, Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, weniger gut in Alkoholen und Petroläther. Die Reaktion mit Tetranitromethan sowie die BAEYER'sche Probe auf Doppelbindungen sind positiv. Ebenso wird Brom in Eisessig oder Chloroform in der Kälte sofort entfärbt. Mit Pikrinsäure bildet Verden ein 1 : 1-Addukt. Verden reagiert nicht mit 1,3-Diphenyl-iso-benzofuran, Cyclopentadien, Maleinsäureanhydrid oder N-Phenylmaleinimid. Verden ist also weder ein Dienophil noch ein Dien, aber doch ein "ungesättigter" Kohlenwasserstoff.

b) Massen-, IR- und NMR-Spektrum des Verdens

Der höchste Peak im Massenspektrum des Verdens ist der Molekülpeak (556). Daneben tritt noch der M^+-Phenyl-peak (479) auf.

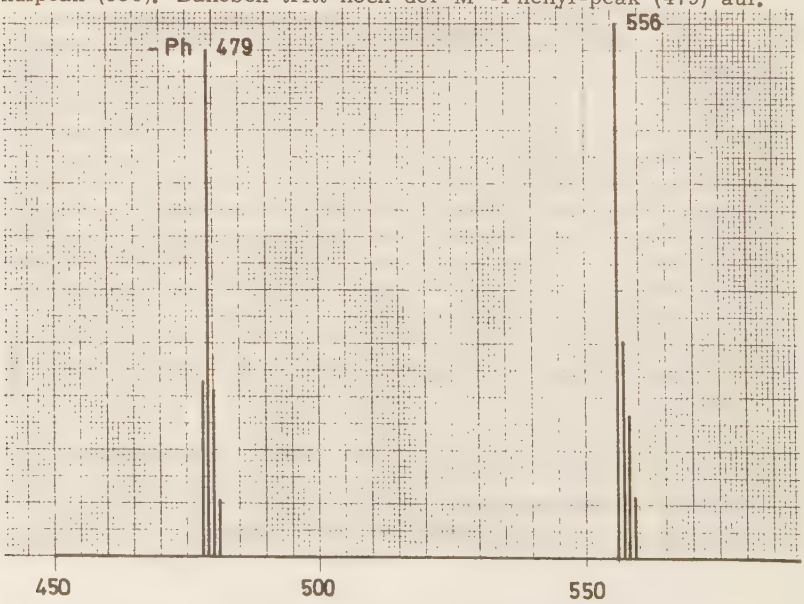


Abb. 12 Massenspektrum des Verdens

Darüberhinaus ist das Massenspektrum sehr linienarm und gleicht einem typischen Aromatenspektrum. Dies spricht für eine geschlossene, durchkonjugierte Struktur des Verdens mit an der Peripherie des Moleküls sitzenden Phenylsubstituenten.

Im IR-Spektrum des Verdens treten neben der aromatischen C-H-Schwingung im wesentlichen nur noch die Phenylgerüst-Schwingungen auf. Banden, die auf eine -C≡C-Dreifachbindung oder eine olefinische C=C-Doppelbindung deuten, sind nicht vorhanden.

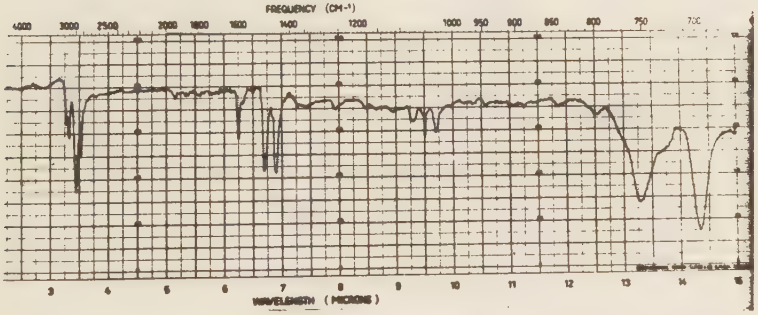


Abb. 13 IR-Spektrum des Verdens

Wie bei reinen Kohlenwasserstoffen mit hohem Molekulargewicht zu erwarten, liefert das IR-Spektrum nur geringe Aussagen zur Struktur des Verdens.

Das NMR-Spektrum des Verdens, in $CDCl_3$ aufgenommen, zeigt ein nicht auflösbares Multiplett bei τ = 2,4 - 3,3. Es treten also nur Protonen im aromatischen Bereich auf. Aus diesem Multiplett ragen zwei relativ scharfe Peaks heraus, die zwei verschiedenen Sorten von Phenylgruppen zugesprochen werden können (siehe NMR-Spektrum des Deutero-verdens, Seite 47). Der dazwischen liegende niedrigere, aber breitere Peak kann einer dritten Sorte von Phenylgruppen zugeordnet werden. Die wesentlichste Aussage des NMR-Spektrums besteht wiederum darin, daß es sich beim Verden um ein aromatisches und sehr wahrscheinlich geschlossenes und durchkonjugiertes System handelt.

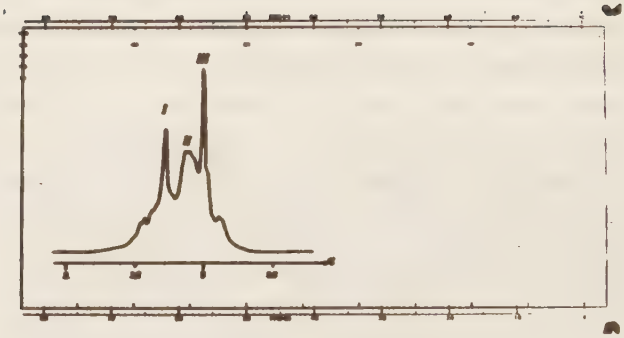


Abb. 14 NMR-Spektrum des Verdens

c) UV-, Fluoreszenz- und Polarisationsgradspektrum des Verdens

Einen ersten deutlichen Hinweis auf die Struktur des Verdens ergab sein UV-Spektrum. Es zerfällt in einen kurzwelligen und einen langwelligen Absorptionsbereich. Die im langwelligen Bereich liegende Absorptionsbande zeigt eine für Azulene charakteristische Struktur. Der 0-0-Übergang liegt nämlich tiefer als der 0-1-Übergang und dieser wiederum tiefer als der 0-2-Übergang. Darüberhinaus entspricht der ganze Habitus des UV-Spektrums fast vollkommen dem des 1,2,3-Triphenylazulens, welches zum Vergleich aufgenommen wurde.

Daraus kann gefolgert werden, daß das Verden Molekül sehr wahrscheinlich einen Azulenbaustein besitzt.

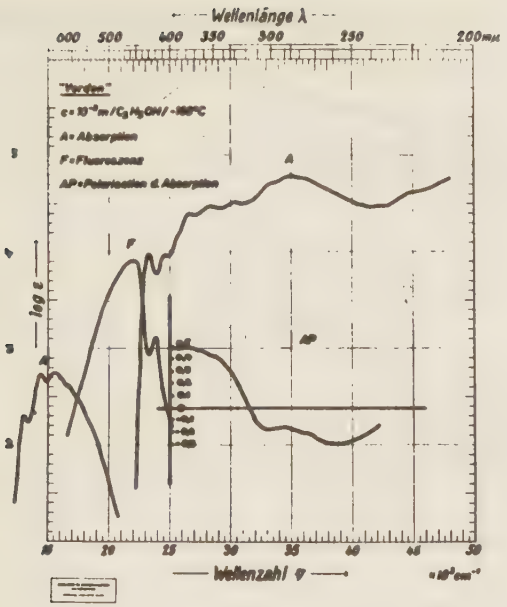


Abb. 15 UV-Spektrum des Verdens

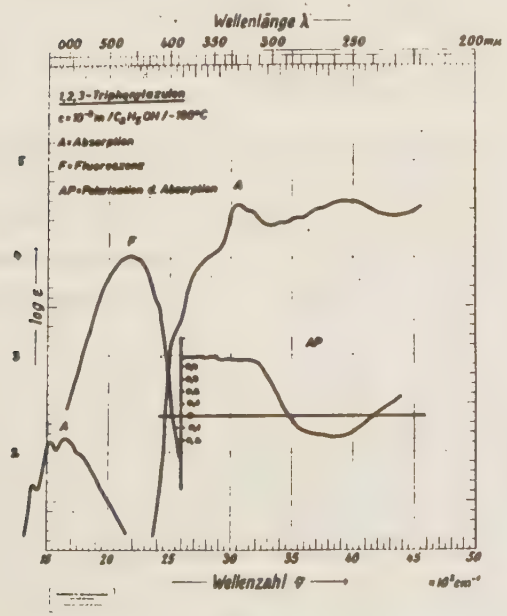


Abb. 16 UV-Spektrum des Triphenyl-azulens

Interessant ist noch der Vergleich der UV-Spektren des unsubstituierten Azulens und des Verdens.

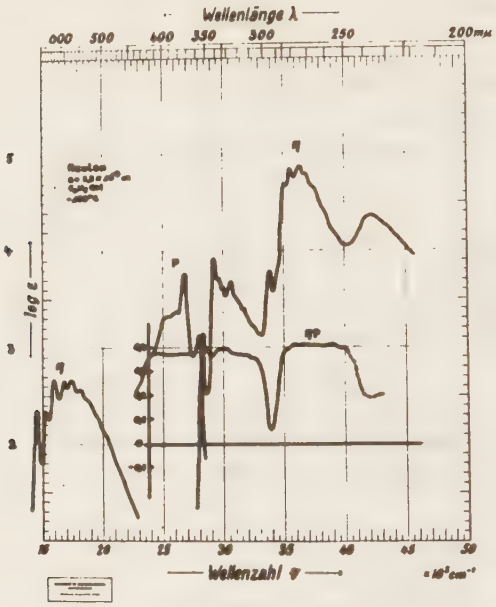


Abb. 17 UV-Spektrum des Azulens

Das UV-Spektrum des Verdens ist sehr viel weniger strukturiert als das des unsubstituierten Azulens. Man kann daher annehmen, daß sich an der Peripherie des Verdenmoleküls freie Phenylgruppen befinden, die infolge ihrer Schwingung die Struktur des UV-Spektrums verwischen. Wie man durch Vergleich der UV-Spektren sieht, ist dies auch beim 1,2,3-Triphenyl-azulen der Fall.

Einen eindeutigen Beweis dafür, daß sich im Verden-Molekül tatsächlich ein Azulen-Baustein befinden muß, liefert das Fluoreszenz-Spektrum (Abb. 15). Die Fluoreszenz des Verdens erfolgt nämlich nicht, wie üblich, aus dem ersten Elektronenanregungszustand heraus, sondern wird aus dem zweiten Elektronenanregungszustand heraus emittiert. Dies ist eine Lumineszenzeigenschaft, die bisher nur an Azulenen

nachgewiesen werden konnte und für sie als charakteristisch angesehen wird (51) [+]. Zum Vergleich wurden auch die Fluoreszenz-Spektren von Azulen (Abb. 17) und von 1,2,3-Triphenylazulen (Abb. 16) aufgenommen.

Des weiteren wurde die Polarisation der Absorption des Verdens gemessen (Abb. 15) und mit der des 1,2,3-Triphenylazulens (Abb. 16) verglichen. Die Polarisationsgradspektren der beiden Verbindungen sind sich sehr ähnlich. Dies spricht ebenfalls dafür, daß im Verden-Molekül ein Azulen-Baustein vorhanden ist.

d) Katalytische Hydrierung des Verdens

Bei der katalytischen Hydrierung des Verdens in Methanol an Platin werden vier Mole H_2 aufgenommen, wobei die grüne Farbe verschwindet.

Bei der wesentlich aktiveren Hydrierung an Pt in Eisessig werden im ersten Schritt sehr schnell vier Mole H_2 aufgenommen, wonach die grüne Farbe des Verdens verschwindet. Danach erfolgt im Gegensatz zur Hydrierung in Methanol weitere Aufnahme von Wasserstoff. Die Weiterhydrierung geht nun jedoch wesentlich langsamer vor sich. Unterbricht man die Hydrierung nach 72 Stunden, wonach die Wasserstoffaufnahme noch keineswegs zu Ende gekommen ist, so kann nach Aufarbeitung massenspektroskopisch ein Gemisch verschiedener Hydrierstufen nachgewiesen werden. In diesem Gemisch, welches dünnschichtchromatographisch nicht aufzutrennen ist, liegen sämtliche Hydrierstufen vor, die einer Aufnahme von 4 bis 15 Molen Wasserstoff entsprechen. Dies ist sicher auf die intensiven Hydrierbedingungen, wie sie in Eisessig/Pt vorliegen, zurückzuführen. Als Folge dieser intensiven Hydrierbedingungen werden nach einer Aufnahme von vier Mol H_2 weitere stabilere, in Methanol nicht hydrierbare Doppelbindungen abgesättigt; eventuell erfolgt auch Ringaufspaltung unter Aufnahme von Wasserstoff, so daß insgesamt gesehen die Hydrierung in Eisessig unkontrollierbare Wege läuft.

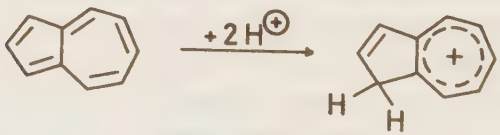
[+] Neuerdings wird angenommen, daß auch das Biphenylen die Fluoreszenz aus dem zweiten Elektronenanregungszustand heraus emittiert (52). Dieser Befund scheint aber noch nicht befriedigend gesichert zu sein.

Die katalytische Hydrierung in Methanol und in Eisessig an Pt zeigt, daß das Verden vier leicht hydrierbare Doppelbindungen besitzt. Aus der Tatsache, daß sowohl bei der Hydrierung in Methanol als auch in Eisessig die grüne Farbe des Verdens nach einer Aufnahme von vier Molen Wasserstoff verschwindet, folgt weiter, daß der Azulenbaustein des Verden-Moleküls bei Hydrierung zuerst angegriffen wird.

Versucht man, Verden an Lindlar-Katalysator (10% Pd auf $CaCO_3$) zu hydrieren, so wird kein Wasserstoff aufgenommen. Dagegen werden die beiden Dreifachbindungen des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols, der Ausgangsverbindung des Verdens, an Lindlar-Katalysator innerhalb von zwei Minuten bis zur Doppelbindung hydriert. Verden besitzt also keine Dreifachbindungen. Demnach müssen bei der Photodimerisierung des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols zum Verden alle vier Dreifachbindungen in Reaktion treten. Dies spricht, wie bereits auch frühere Fakten, für eine geschlossene Struktur des Verdens.

e) Protonisiertes Verden (UV- und NMR-Spektren)

Ein hervorstechendes Merkmal von Azulenen ist es, daß sie sich mit Säuren protonisieren lassen. Dabei wird ein Proton aufgenommen, welches an den Fünfring des Azulens tritt.



Auch Verden läßt sich, da es einen Azulen-Baustein besitzt, protonisieren. Im Gegensatz zu normalen Azulenen, bei denen dies schon mit weniger starken Säuren, wie etwa 80%ige H_3PO_4, möglich ist, läßt sich Verden erst mit stärkeren Säuren, wie CF_3COOH oder $HClO_4$, protonisieren. Die Basizität des Verdens ist also geringer als die der normalen Azulene. Bei der Protonisierung schlägt die grüne Farbe des Verdens nach orange-braun um. Nach dem Verdünnen mit Wasser erscheint wieder die ursprüngliche grüne Farbe des Verdens.

In Abb. 18 sind die UV-Spektren der protonisierten Formen des Verdens, des 1,2,3-Triphenylazulens und des unsubstituierten Azulens dargestellt.

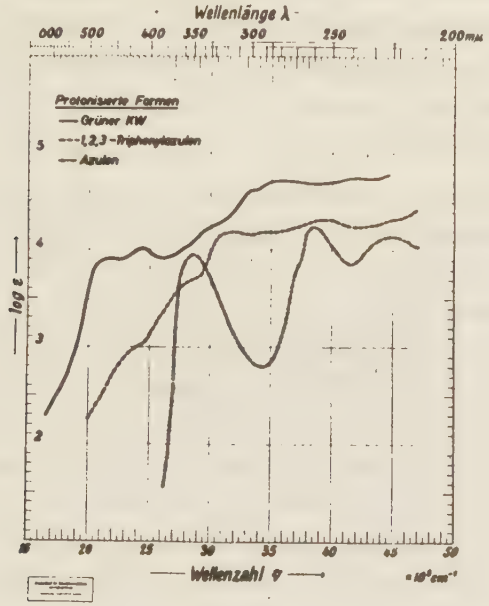


Abb. 18 UV-Spektren der protonisierten Formen

Allen drei Spektren gemeinsam ist das Verschwinden der für Azulene charakteristischen Absorptionsbande im langwelligen Bereich +).

Vergleicht man die UV-Spektren der protonisierten Form des 1,2,3-Triphenyl-azulens und des protonisierten Azulens, so stellt man fest, daß das Spektrum des protonisierten Triphenyl-azulens gegenüber dem des protonisierten Azulens, welches in drei deutlich voneinander getrennte Maxima zerfällt, verhältnismäßig unstrukturiert ist.

Dies ist sicher eine Folge der Phenylsubstitution am 1,2,3-Triphenyl-azulen. Die UV-Spektren des protonisierten Verdens und 1,2,3-Tri-

+) Die nun jeweils erste Bande im langwelligen Bereich kommt sehr wahrscheinlich durch einen Charge-Transfer zwischen der im Fünfring der protonisierten Formen lokalisierten Doppelbindung und dem Tropyliumring zustande.

phenyl-azulens zeigen dagegen große Ähnlichkeit miteinander. Daraus folgt, wofür auch schon frühere Fakten sprechen, daß das Verden, ähnlich wie das 1,2,3-Triphenyl-azulen, an der Peripherie des Moleküls Phenylgruppen besitzen muß. Man kann daher annehmen, daß bei der photochemischen Bildung des Verdens aus zwei Molekülen o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol sich die insgesamt vier Phenylgruppen an der Reaktion nicht beteiligen und sich nach der Verden-Bildung an der Peripherie des Moleküls befinden.

Das NMR-Spektrum des protonisierten Verdens liefert keinen Beitrag zur Strukturermittlung. Nach der Protonisierung des Verdens tritt im NMR-Spektrum eine Bande bei tiefem Feld (τ = 1,5 - 1,7) auf mit der relativen Intensität 2,2, bezogen auf die Gesamtintensität 28 (Verden = $C_{44}H_{28}$). Die restlichen Protonen bei τ = 2,3 - 3,3 sind gegenüber denen des nicht protonisierten Verdens unwesentlich verschoben. Eine Bande im gesättigten Bereich, also das Proton, welches bei Protonisierung an den Fünfring eines Azulensystems tritt, ist nicht nachweisbar. Dies ist jedoch bedeutungslos, da unter denselben Bedingungen (Protonisierung in $CF_3COOH/CDCl_3$ oder $HClO_4/CDCl_3$) auch beim 1,2,3-Triphenyl-azulen und beim Azulen dieses Proton NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden kann.

f) Dipolmoment des Verdens

Die Dipolmomentmessung des Verdens war lange Zeit eine Substanzfrage, da die Darstellung des Verdens nur mit geringer Ausbeute läuft und seine Isolierung in reinster Form sich sehr langwierig gestaltet, andererseits zur Dipolmomentmessung aber relativ große Substanzmengen benötigt werden. Das Dipolmoment des Verdens wurde mittels eines DK-Meters in einer Mikromeßzelle bestimmt. Als Dipolmoment für das Verden ergaben sich 1,3 Debye. Für Azulen ergibt sich mit derselben Meßmethode ein Dipolmoment von 1,14 Debye (53). Die Tatsache, daß das Verden ein endliches Dipolmoment besitzt, beweist, daß die Struktur des Verdens nicht symmetrisch sein kann, sondern insgesamt gesehen unsymmetrisch sein muß.

g) ESR-Spektrum des Verdens und seines Anionenradikals

Im ESR-Spektrum des Verdens tritt in einem Temperaturbereich von -60 bis +60°C keinerlei Signal auf. Das Verden besitzt also keine Radikal-Eigenschaften.

Mit metallischem Natrium bildet Verden in Dimethoxyäthan ein in Lösung violett gefärbtes Anionenradikal. Das ESR-Spektrum dieser Radikal-Lösung liefert ein deutliches Signal, welches jedoch wegen der großen Anzahl von Protonen im Verden (28) nicht aufgelöst werden kann.

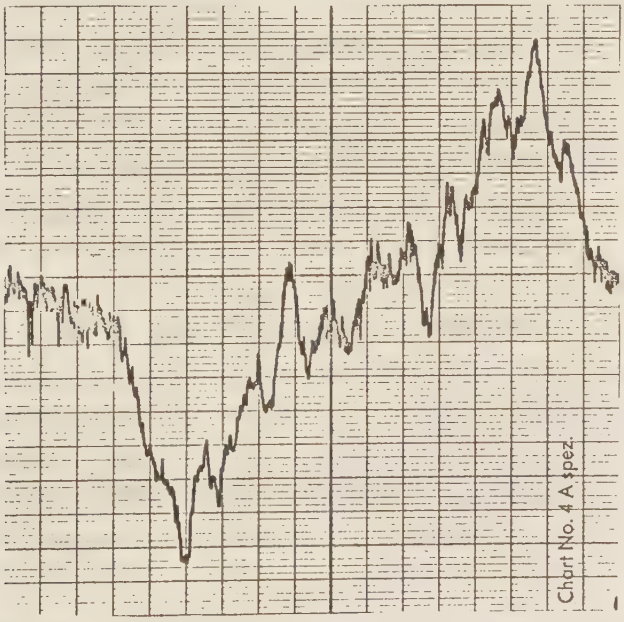


Abb. 19 ESR-Spektrum des Verden-Anionenradikals

Um die Anzahl der Protonen im Verden zu verkleinern, wurde ein Teil der Wasserstoffatome durch Deuterium ersetzt. Es lag nahe, die Wasserstoffatome der vier sich an der Peripherie des Moleküls befindenden Phenylgruppen durch Deuterium zu ersetzen. Man kommt so zu einem zwanzigfach deuterierten Verden, im folgenden kurz Deuteroverden genannt, dessen verbleibende acht Protonen sich am eigentlichen Verden-

gerüst befinden. Ein solches Deuteroverden ist von Interesse im Hinblick auf sein NMR-Spektrum, und ferner sollte sein Anionenradikal, da nur noch acht Protonen vorhanden sind, ein auflösbares ESR-Spektrum liefern

h) Deuteroverden (Darstellung, Massen- und NMR-Spektrum)

Die Darstellung des Deuteroverdens ($C_{44}D_{20}H_8$) erfolgt in allen Schritten analog der Darstellung des normalen Verdens (Seite 31). Der einzige Unterschied besteht darin, daß der o-Xylylen-diphosphonsäureester anstatt mit normalem mit penta-Deutero-benzaldehyd kondensiert wird. Die Ausbeuten und Schmelzpunkte der einzelnen Stufen liegen genauso wie im Falle des normalen Verdens. Während der einzelnen Operationen findet kein Austausch von Deuterium statt, wie durch massen- und NMR-spektroskopische Überprüfung des Gehaltes an Deuterium jeder einzelnen Stufe festgestellt werden konnte.

Im Massenspektrum des Deuteroverdens tritt neben dem Molekülpeak (576) im wesentlichen nur noch der M-C_6D_5-Peak auf. Es handelt sich wieder um ein typisches Aromatenspektrum, was, wie schon ausgeführt, für eine geschlossene Form des Verdens spricht.

Das NMR-Spektrum des Deuteroverdens zeigt ein ziemlich breites und flaches Multiplett bei τ = 2,4 - 3,3. Die Gesamtprotonenzahl im Deuteroverden wurde zu 8,2 Protonen bestimmt, was in sehr guter Übereinstimmung mit der Erwartung und dem Massenspektrum steht. Zum Vergleich wird nochmals das Spektrum des normalen Verdens mit angeführt.

Im NMR-Spektrum des Deuteroverdens sind die beiden beim normalen Verden sichtbaren scharfen Peaks I und III verschwunden. Sie müssen also zwei verschiedenen Sorten von Phenylprotonen zugehören, welche auf Grund der Deuterierung verschwunden sind. Auch der mittlere Peak II ist nach der Deuterierung verschwunden. Er muß demnach einer dritten Sorte von Phenylprotonen zugesprochen werden. Die relativen Intensitäten der drei Peaks I, II und III verhalten sich wie 1 : 2 : 1. Die Gesamtintensität entspricht 20 Protonen und somit gleich vier Phenyl-

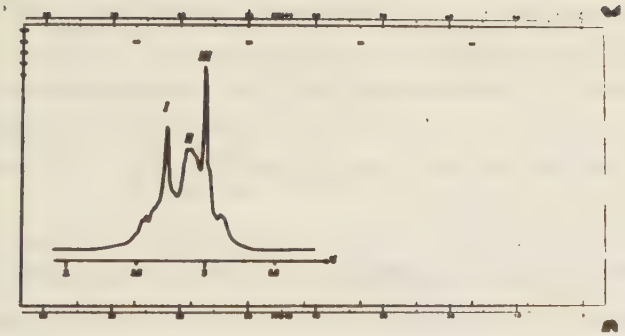


Abb. 20 NMR-Spektrum des Verdens

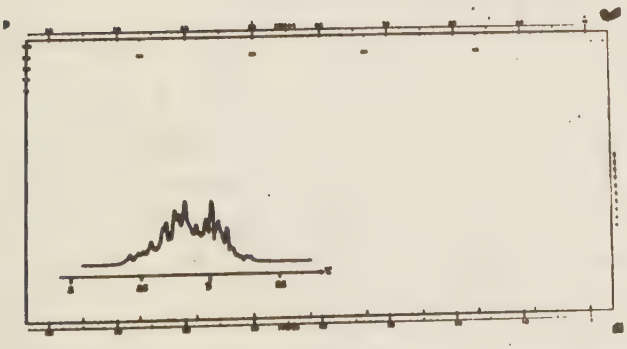


Abb. 21 NMR-Spektrum des Deuteroverdens

gruppen. Dies spricht, wie auch schon anderweitig aufgeführte Fakten, für das Vorhandensein von vier freien Phenylgruppen im Verden. Die dem Peak II zukommenden zwei Phenylgruppen sind sicher nicht äquivalent, wie die relativ große Breite und die Andeutung einer Aufspaltung des Signals zeigt. Wie auf Grund des NMR-Spektrums nicht anders zu erwarten, liegen die nach der Deuterierung verbleibenden acht Protonen, die sich am eigentlichen Gerüst befinden müssen, im aromatischen Bereich. Da zudem im Verdenmolekül keine Dreifachbindungen mehr vorhanden sind, muß dem Verden eine geschlossene, durchkonjugierte Struktur mit aromatischem oder pseudoaromatischem Charakter zukommen.

i) ESR-Spektrum des Anionenradikals des Deuteroverdens

Das ESR-Spektrum des Anionenradikals des Deuteroverdens ist, im Gegensatz zu dem Anionenradikals des normalen Verdens, gut auflösbar (Abb. 19).

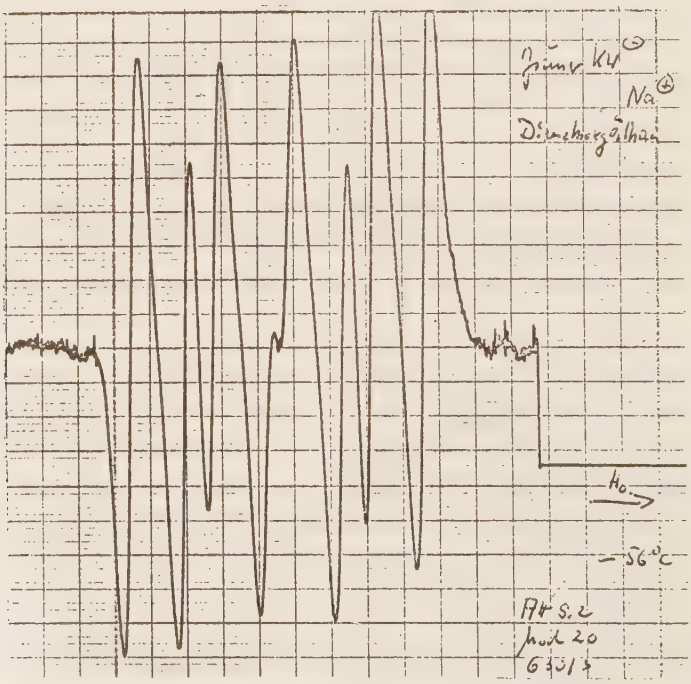


Abb. 19 ESR-Spektrum des Deuteroverden-Anionenradikals

Da das ESR-Spektrum insgesamt nicht symmetrisch ist, so muß, wie auch schon das Dipolmoment zeigte, dem Verden eine unsymmetrische Struktur zukommen. Die acht Linien haben gleiche Intensitäten bei einer Linienbreite von 0, 6 Gauß und können nur durch die Wechselwirkung dreier verschiedener Protonen (Kopplungsparameter: a_1 = 2 Gauß, a_2 = 3 Gauß, a_3 = 5, 9 Gauß) gedeutet werden. Damit scheiden alle Radikalstrukturen, die zwei oder mehr äquivalente Protonen besitzen, aus. Das Anionenradikal, und damit das Verden selbst, können also nicht symmetrisch sein.

j) Isomerisierungsversuche am Verden

Es ist bekannt, daß sich einige Azulene thermisch zu den entsprechenden Naphthalinderivaten isomerisieren lassen (54, 55). So entsteht z.B. aus Azulen beim Erhitzen mit Pd/C Naphthalin, aus 1, 2, 3-Triphenylazulen 1, 2, 3-Triphenylnaphthalin und so weiter. Versucht man, Verden thermisch an Pd/C, Pt/Asbest oder SiO_2 sowie photochemisch oder an hochaktivem Al_2O_3 zu isomerisieren, so wird das Verden zwar zerstört (Polymere), aber es kann keine dem Verden isomere Verbindung isoliert werden. Der Azulenbaustein des Verdens muß also mehr oder weniger stark eingebaut und festgelegt sein, so daß er sich einer Isomerisierung, welche ja eine Umorientierung des Kohlenstoffgerüstes bedeutet, widersetzt. Bei zu drastischen Bedingungen wird das Verden dann einfach zerstört.

k) Oxydationsversuche am Verden

Wie schon bei der auf Seite 36 angeführten "BAEYER'schen Probe" zum qualitativen Nachweis von Doppelbindungen beschrieben, entfärbt Verden Kaliumpermanganat. Das Verden besitzt also reaktive Doppelbindungen, die einen oxydativen Abbau des Moleküls ermöglichen sollten.

Der oxydative Abbau des Verdens mittels Kaliumpermanganat wurde in Eisessig durchgeführt, wobei nach und nach soviel Kaliumpermanganat zugefügt wurde, bis dieses sich nicht mehr entfärbte. Die anfänglich

grüne Lösung färbt sich dabei gelb. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches unter Zuhilfenahme von Säulen- und Dünnschichtchromatographie können ca. 20% Benzoesäure und 25% eines gelben Kohlenwasserstoffes (bezogen auf eingesetztes Verden) isoliert werden. Der Rest besteht aus Polymeren.

Wie schon mehrfach ausgeführt, muß dem Verden auf Grund der vorliegenden Fakten eine geschlossene Struktur zukommen. Dies setzt voraus, daß jedes Ringelement des Verdengerüstes mindestens zweifach mit einem oder mehr Ringelementen des Verdengerüstes verbunden ist, es sich also um einen kondensierten Kohlenwasserstoff handelt. Es ist deshalb nicht sehr wahrscheinlich, daß die bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehende Benzoesäure aus dem Verden-Grundgerüst stammt [+)]. Es ist vielmehr anzunehmen, daß die Benzoesäure durch Aboxydation der sich an der Peripherie des Verdenmoleküls befindenden Phenylgruppen entsteht. Notgedrungen muß dabei je ein C-Atom, aus dem Verden-Grundgerüst stammend, an den Phenylgruppen verbleiben. Mehr Interesse beansprucht der bei der Oxydation des Verdens zu 25% entstehende, gelb gefärbte Kohlenwasserstoff. Molekulargewicht (556) und C/H-Analyse ergeben für diesen Kohlenwasserstoff die Summenformel $C_{44}H_{28}$. Es handelt sich bei diesem Kohlenwasserstoff also ganz eindeutig um ein Isomeres des Verdens. Auf die Möglichkeit der Isomerisierung von Azulenen zu den entsprechenden Naphthalinderivaten wurde bereits hingewiesen. Daß es sich bei dem Verden-Isomeren aber weder um ein Naphthalinderivat, noch um einen anderen, gewöhnlich kondensierten Aromaten handelt, geht eindeutig aus dem UV-Spektrum (Abb. 23) dieses Kohlenwasserstoffes, im folgenden kurz Isoverden genannt, hervor.

Die Struktur dieses UV-Spektrums ist vielmehr den UV-Spektren von benzokondensierten oder phenylierten Fulvenen ähnlich. Solch eine Isomerisierung von Azulenen oder Azulen-Derivaten ist ungewöhnlich und bisher unbekannt.

[+)] So entsteht z.B. bei der Oxydation von Naphthalin, die zu Phthalsäure führt, keine Benzoesäure.

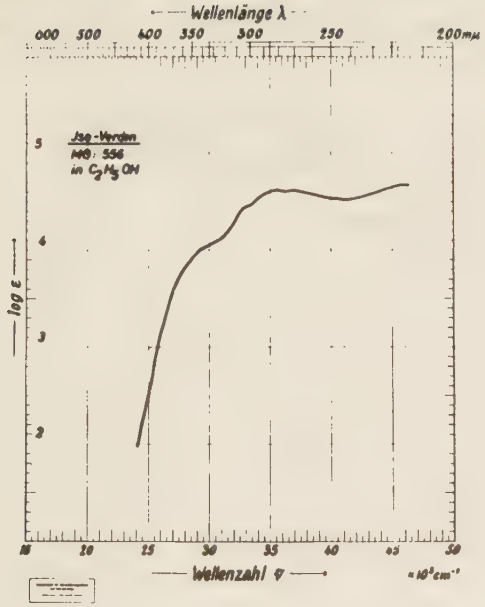


Abb. 23 UV-Spektrum des Isoverdens

Es ist schwer vorstellbar, daß das Kaliumpermanganat selbst die Isomerisierung hervorruft. Es wurde daher vermutet, daß das bei der Reduktion des Permanganates zwischendurch entstehende Mangandioxid für die Isomerisierung verantwortlich zu machen ist. Dies scheint tatsächlich der Fall zu sein, da sich bei der Umsetzung von Verden in Eisessig mit frisch gefälltem Mangandioxid die Ausbeute an Isoverden von 25 auf 50% steigern läßt. Um festzustellen, ob sich diese Isomerisierung auch auf andere Azulene übertragen läßt, wurden Azulen, 1, 2, 3-Triphenylazulen und der im nächsten Kapitel beschriebene nicht phenylierte Grundkörper des Verdens mit MnO_2 umgesetzt. Die Umsetzung des Azulens liefert dabei ausschließlich Polymere (schwarzes Teer), während aus 1, 2, 3-Triphenylazulen und dem Verdengrundkörper tatsächlich gelb gefärbte, isomere Kohlenwasserstoffe entstehen. Bei diesen nicht sehr stabilen Isomeren handelt es sich um keine Naphthalinderi-

vate, wie insbesondere im Falle des Triphenylazulen-Isomeren durch Vergleich mit 1, 2, 3-Triphenyl-naphthalin bewiesen werden konnte. Die UV-Spektren deuten wieder auf einen Fulvencharakter der beiden isomeren Kohlenwasserstoffe.

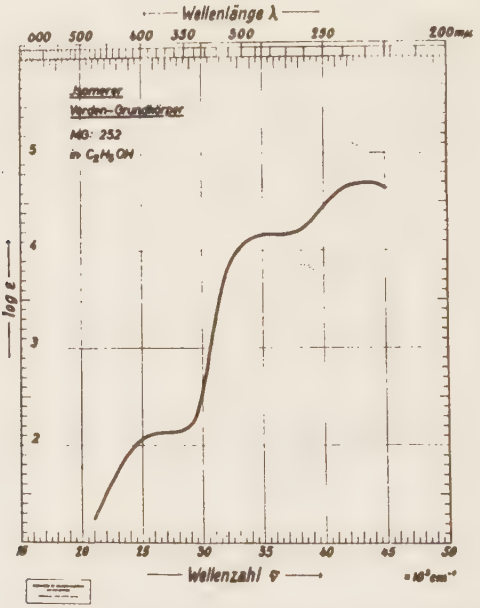
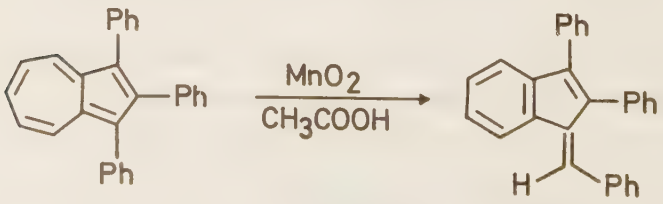


Abb. 24 UV-Spektrum des isomeren Verdengrundkörpers

Setzt man einmal voraus, daß bei der beschriebenen Isomerisierung mit Braunstein wirklich Fulvene gebildet werden, so sollte aus dem 1, 2, 3-Triphenylazulen ein 2, 3, 8-Triphenyl-benzofulven entstehen.



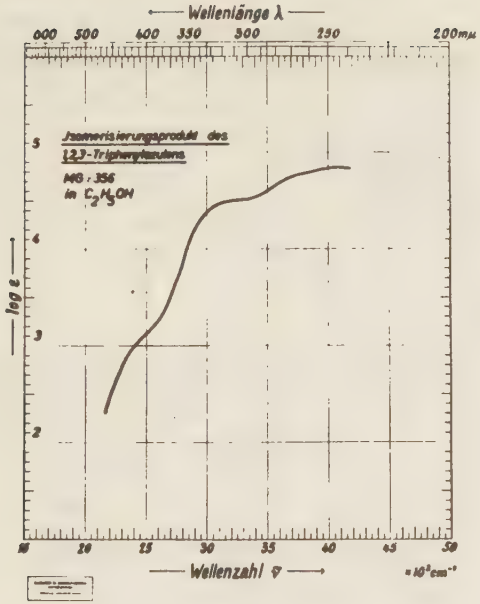


Abb. 25 UV-Spektrum des isomeren 1, 2, 3-Triphenylazulens

Dieses aus 1, 2, 3, 4-Tetraphenyl-butadien erhältliche 2, 3, 8-Triphenyl-benzofulven (56) besitzt auf der Dünnschicht denselben Rf-Wert wie das 1, 2, 3-Triphenylazulen-Isomere. Darüberhinaus gleichen sich die UV-Spektren dieser beiden Verbindungen in ihrem Habitus.

Im Gegensatz zum 2, 3, 8-Triphenyl-benzofulven aber, welches relativ beständig ist, zeigt das Triphenylazulen-Isomere keine große Stabilität. Bei der Synthese des 2, 3, 8-Triphenyl-benzofulvens aus 1, 2, 3, 4-Tetraphenyl-butadien entsteht ausschließlich die trans-Form der Verbindung. Somit könnten die Unbeständigkeit des Triphenylazulen-Isomeren und die Unterschiede in den UV-Spektren (Abb. 25, 26) eventuell damit erklärt werden, daß bei der Isomerisierung mit Braunstein die cis-Form des 2, 3, 8-Triphenyl-benzofulvens entsteht, von der bekannt ist (57),

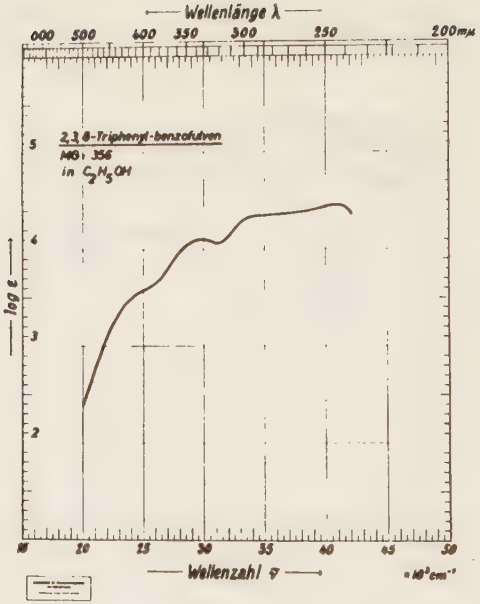


Abb. 26 UV-Spektrum des 2, 3, 8-Triphenyl-benzofulvens

daß sie wesentlich instabiler als die trans-Form ist. Die bisher vorliegenden Fakten lassen noch keine Entscheidung zu, ob bei der Isomerisierung von Azulenen mit Braunstein Fulvene entstehen oder nicht. So muß die Frage nach der Art der bei dieser interessanten Umlagerung entstehenden Verbindungen vorerst noch offen bleiben.

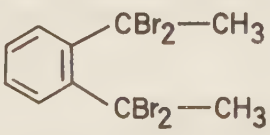
Wenden wir uns nun dem Verden selbst wieder zu. Wie schon mehrfach ausgeführt, sollte das Verden auf Grund der vorliegenden Befunde an der Peripherie des Moleküls vier Phenylgruppen besitzen. Dies setzt voraus, daß sich bei der Photodimerisierung des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols zum Verden die jeweils zwei vorhandenen Phenylgruppen nicht an der Reaktion beteiligen. Mit anderen Worten, die entsprechenden nicht phenylierten Verbindungen vom Typus des o-Bis-äthinylbenzols sollten sich

hinsichtlich der Photoreaktion und der Art der entstehenden Produkte genauso verhalten wie das o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol. Um dies zu beweisen, und damit eindeutig auszuschließen, daß sich die Phenylgruppen nicht an der Photoreaktion beteiligen, also bei der Strukturbetrachtung des Verden-Grundgerüstes auch nicht berücksichtigt zu werden brauchen, wurden o-Bis-äthinylbenzol und 4,5-Dimethyl-1,2-diäthinyl-benzol belichtet. Die Ergebnisse sind Gegenstand des nächsten Kapitels.

III. Photochemie des o-Bis-äthinylbenzols und des 4,5-Dimethyl-1,2-bis-äthinylbenzols

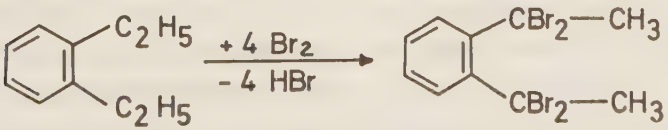
1. Darstellung der Ausgangsprodukte

a) Darstellung von $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$-Tetrabrom-o-diäthylbenzol



fest, farblos, Fp 74°C

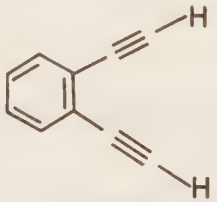
Das Tetrabrom-o-diäthylbenzol wurde durch Umsetzung von o-Diäthylbenzol mit Brom bei 130 - 140°C unter Belichten dargestellt.



Dieselbe Verbindung erhält man durch Umsetzung von o-Diäthylbenzol mit N-Bromsuccinimid. Da die Bromierung mit N-Bromsuccinimid ausschließlich in Allyl-Stellung erfolgt, kann mit Sicherheit angenommen

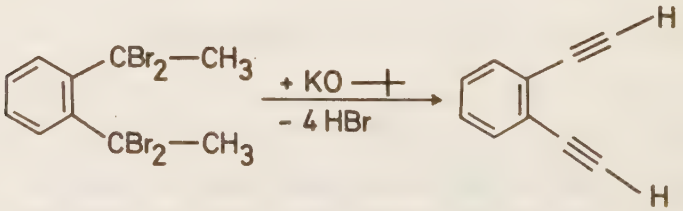
werden, daß sich die Bromatome im Tetrabrom-o-diäthyl-benzol gemäß obiger Formel jeweils in α-Stellung zum Kern befinden. Für die Darstellung des o-Bis-äthinylbenzols durch anschließende Dehydrobromierung ist es jedoch bedeutungslos, ob sich die jeweils zwei Bromatome nur in der Methylengruppe oder in der Methylengruppe und der Methylgruppe befinden.

b) Darstellung des o-Bis-äthinylbenzols



flüssig, farblos, Fp $-8^{\circ}C$ Kp $170^{\circ}C$ (nach ERMICH)

Das o-Bis-äthinylbenzol wurde durch Dehydrobromierung des Tetrabrom-o-diäthylbenzols mittels K-tert.-butylat in siedendem THF gewonnen.



Das o-Bis-äthinylbenzol wurde schon 1930 von LESPIEAU (58) und 1931 von DELUCHAT (59) beschrieben. LESPIEAU gab für das o-Bis-äthinylbenzol einen Schmelzpunkt von $95^{\circ}C$ an, DELUCHAT einen Schmelzpunkt von $-20^{\circ}C$. Daraus geht klar hervor, daß zumindest einer von beiden das o-Bis-äthinylbenzol nicht in Händen gehabt haben kann. Aus dieser Diskrepanz heraus erwies sich eine Strukturaufklärung der durch Dehydrobromierung des Tetrabrom-o-diäthylbenzols gewonnenen Verbindung als unumgänglich. Das Molekulargewicht (MG = 126, massenspektroskopisch) und die C/H-Analyse ergeben die Summenformel $C_{10}H_6$, was mit

der obigen Formel in Einklang steht. Auch das NMR-Spektrum der Verbindung entspricht der obigen Formulierung. Die katalytische Hydrierung führt unter Aufnahme von vier Molen Wasserstoff quantitativ zu o-Diäthylbenzol. Danach steht einwandfrei fest, daß es sich bei der durch Dehydrobromierung des Tetrabrom-o-diäthylbenzols erhaltenen Verbindung um o-Bis-äthinylbenzol handelt. Da für das o-Bis-äthinylbenzol ein Schmelzpunkt von -8°C gefunden wurde, dürfte sehr wahrscheinlich auch DELUCHAT diese Verbindung, wenn auch nicht mit gleicher Reinheit, in Händen gehabt haben.

Das o-Bis-äthinylbenzol ist ein instabiles Öl, welches lichtempfindlich ist und leicht polymerisiert. Es besitzt einen anhaftenden, nicht unangenehmen Geruch und wirkt leicht narkotisch. Das o-Bis-äthinylbenzol in spektroskopischer Reinheit zu bekommen, wie es bei der anschließenden Belichtung benötigt wird, ist langwierig und nicht einfach. Die Reinigung geschah durch mehrmalige Säulenchromatographie an Kieselgel, wobei unter Unterdruck und im Dunklen chromatographiert wurde. Zieht man nach dem Eluieren das Lösungsmittel ab, so färbt sich das an sich farblose o-Bis-äthinylbenzol selbst bei schonendster Arbeitsweise infolge von Polymerisation sofort gelb. In verdünnter Lösung ist das o-Bisacetylen jedoch einige Zeit haltbar. Um das Abziehen des Lösungsmittels zu umgehen, wurde gleich mit dem Lösungsmittel (Cyclohexan oder Methylcyclohexan) eluiert, in dem später auch belichtet wurde. Die so erhaltenen Lösungen wurden dann zur Bestrahlung eingesetzt. Durch Abdampfen eines bestimmten Teils der Lösung wurde vorher der Gehalt an o-Bis-äthinylbenzol ermittelt.

2. Belichtung des o-Bis-äthinylbenzols und des 4,5-Dimethyl--1,2-bis-äthinylbenzols

Die Abb. 27 zeigt die UV-Spektren von o-Bis-äthinylbenzol und 4,5-Dimethyl-1,2-bis-äthinylbenzol [+)].

[+)] Herrn Professor Dr. W. RIED, Universität Frankfurt/Main, danke ich für die Überlassung von 300 mg 4,5-Dimethyl-1,2-bis-äthinylbenzol.

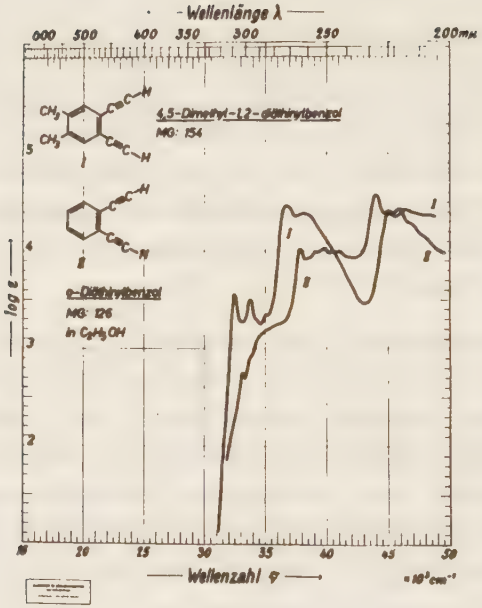


Abb. 27 UV-Spektrum des o-Bis-äthinylbenzols und des 4,5-Dimethyl-1,2-bis-äthinylbenzols

Das o-Bis-äthinylbenzol absorbiert schon recht kurzwellig, so daß die von der Lichtquelle (Hg-Brenner S 81) bei $32 \cdot 10^3$ cm^{-1} emittierte Linie keinen Beitrag zur Anregung des Bis-acetylens liefert. Auch die bei $33,1 \cdot 10^3$ cm^{-1} emittierte Linie dürfte nur schwach zur Wirkung kommen, da das o-Bis-äthinylbenzol selbst an dieser Stelle keine sehr hohe Absorption zeigt. Man kann also erwarten, daß ein bei Belichtung des o-Bis-äthinylbenzols eventuell entstehendes Azulenderivat in geringerer Ausbeute anfällt als im Falle des Verdens. Bei der Belichtung des 4,5-Dimethyl-1,2-bis-äthinylbenzols dagegen dürfte ein Azulenderivat in etwa derselben Ausbeute wie beim Verden entstehen, da sowohl die bei $32 \cdot 10^3$ cm^{-1} als auch die bei $33,1 \cdot 10^3$ cm^{-1} emittierte Linie in das langwellige Maximum dieses Bis-acetylens einfallen (Emissionsspektren der Lichtquelle Seite 20).

Die Belichtung des o-Bis-äthinylbenzols und des 4,5-Dimethyl-1,2-bis-äthinylbenzols wurde in Cyclohexan oder Methylcyclohexan vorgenommen und führt tatsächlich, analog der Belichtung des o-Bis-(phenyl-äthinyl)-benzols, zu dimeren Kohlenwasserstoffen, deren augenfälligster Baustein ein Azulensystem darstellt. Die Ausbeute an Azulenderivat beträgt im Falle des o-Bis-äthinylbenzols 1%, im Falle des 4,5-Dimethyl-1,2-bis-äthinylbenzols 3%. Die beiden neuen Azulenderivate sind blaue, instabile Öle, die sich jedoch in ihren physikalischen Eigenschaften genau wie das Verden verhalten. Damit ist der Beweis erbracht, daß sich bei der Photodimerisation des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols die Phenylgruppen nicht an der Reaktion beteiligen und sich an der Peripherie des Verden-Moleküls befinden müssen. Das durch Belichtung des o-Bis-äthinylbenzols entstehende Azulenderivat stellt somit den unsubstituierten Grundkörper des Verdens dar. In Abb. 28 und 29 sind die UV-Spektren der beiden neuen Azulenderivate gegeben, die die für Azulene charakteristische Struktur besitzen.

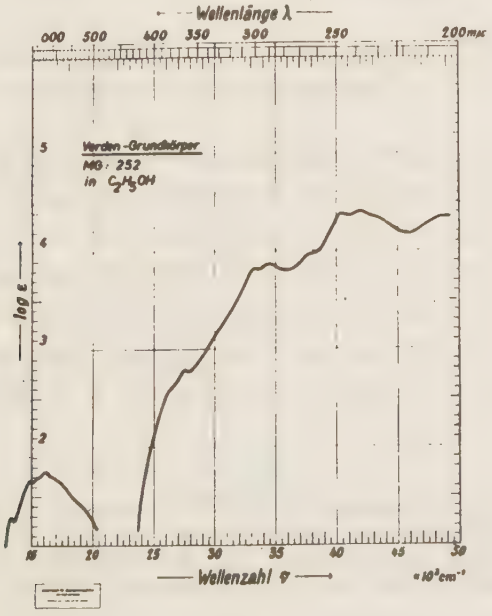


Abb. 28 UV-Spektrum des Belichtungsproduktes von o-Bis-äthinylbenzol (Grundkörper des Verdens)

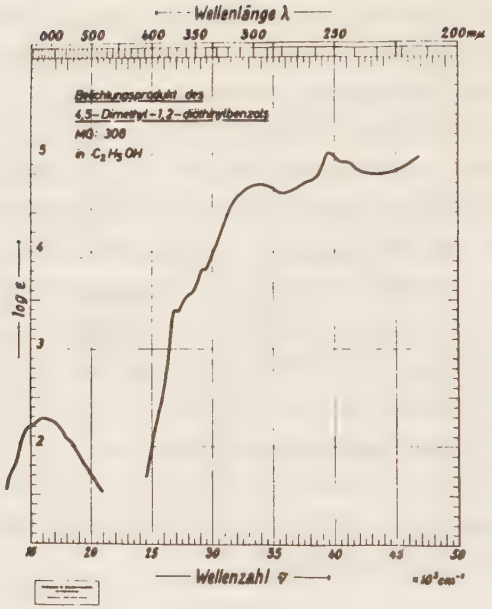


Abb. 29 UV-Spektrum des Belichtungsproduktes von 4,5-Dimethyl-1,2-bis-äthinylbenzol

Da vom 4,5-Dimethyl-1,2-bis-äthinylbenzol nur 300 mg zur Verfügung standen +), so mußte sich die Untersuchung des daraus erhaltenen Azulens auf das Sammeln einiger spektroskopischer Daten beschränken. Weitere Versuche wurden nur mit dem Grundkörper des Verdens durchgeführt. Diese Versuche gestalteten sich insofern schwierig, weil der Grundkörper des Verdens, wie schon erwähnt, sehr instabil ist und sich nur in verdünnten Lösungen, im Dunklen und in der Kälte längere Zeit hält.

+) Der Versuch der Synthese des 4,5-Dimethyl-1,2-bis-äthinylbenzols nach der Arbeitsvorschrift von Herrn Professor Dr. W. RIED, Frankfurt/M., hatte keinen Erfolg. Auch Herr Professor Dr. RIED konnte bisher seine Synthese nicht reproduzieren.

3. Versuche mit dem Grundkörper des Verdens

Das Molekulargewicht des Verdengrundkörpers wurde massenspektroskopisch ermittelt und beträgt erwartungsgemäß 252, also genau das Doppelte des Ausgangs-Bis-acetylens. Die Summenformel ist $C_{20}H_{12}$ und wurde durch Hochauflösung des Massenspektrums auf 1/10 eines millionsten Teils genau ermittelt. Die Isomerisierung des Verdengrundkörpers mit Braunstein wurde schon auf Seite 51 beschrieben. Bei der katalytischen Hydrierung an Pt in CH_3OH verhält sich der Verdengrundkörper wie das Verden selbst. Es wurden sehr rasch vier Mole Wasserstoff aufgenommen, wobei die blaue Farbe des Verdengrundkörpers verschwindet. Der Verdengrundkörper besitzt also, wie das Verden, vier leicht hydrierbare Doppelbindungen.

In Abb. 30 ist das UV-Spektrum des hydrierten Verdengrundkörpers dargestellt.

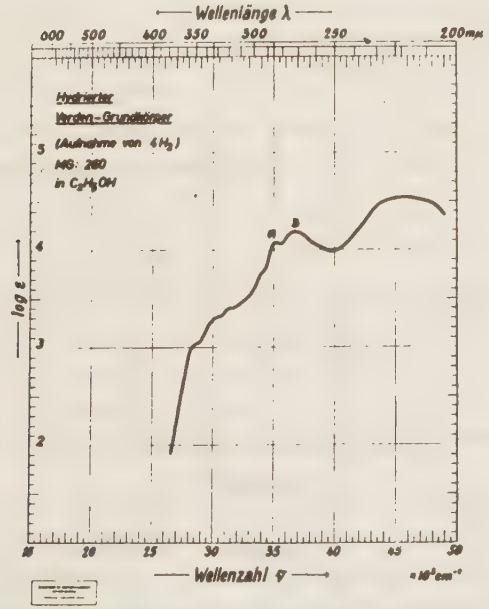


Abb. 30 UV-Spektrum des hydrierten Verdengrundkörpers

Das UV-Spektrum zeigt Ähnlichkeit mit den UV-Spektren von Perinaphthen und Perinaphthan, die zum Vergleich mit aufgeführt sind.

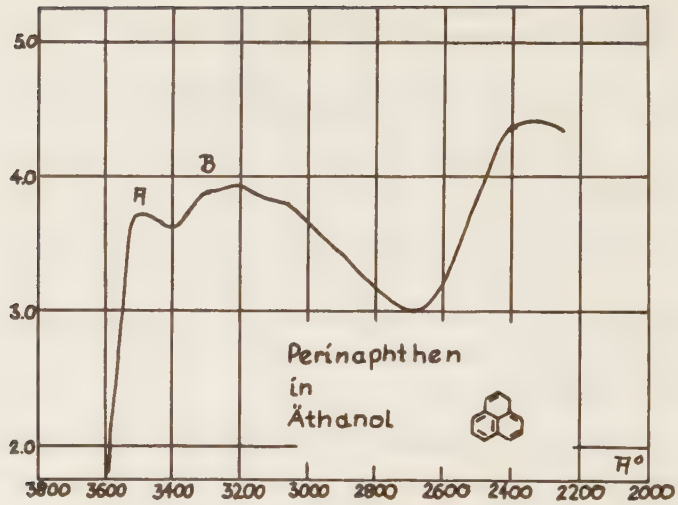


Abb. 31 UV-Spektrum des Perinaphthens

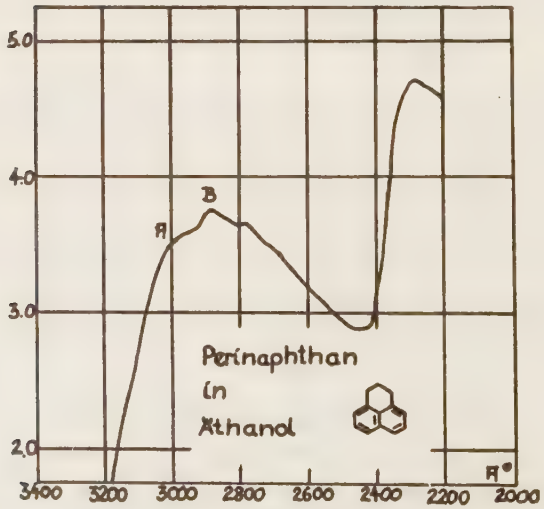


Abb. 32 UV-Spektrum des Perinaphthans

Das UV-Spektrum des hydrierten Verden-Grundkörpers weist gegenüber den UV-Spektren des Perinaphthens und des Perinaphthans zusätzlich längerwellig liegende Vorbanden auf. Diese finden sich auch bei alkylsubstituierten Perinaphthanen und Naphthalinen. Die zwei Absorptionsbanden A und B des Perinaphthens und des Perinaphthans liegen in einem längerwelligen Bereich als die entsprechenden zwei Banden des hydrierten Verden-Grundkörpers. Auf diese hypsochrome Verschiebung sowie auf das Auftreten der Vorbanden im Falle des hydrierten Verden-Grundkörpers wird bei der Diskussion der Verden-Struktur noch näher eingegangen.

IV. Diskussion der Verden-Struktur

1. Das Gesetz der minimalen Bindungszahl

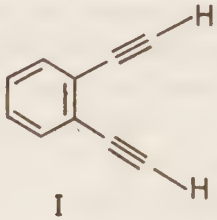
Wie die vorliegenden Fakten beweisen, besitzt das Verden eine geschlossene Struktur. Daraus folgt, daß das Verden aus mehreren miteinander kondensierten Ringen aufgebaut sein muß. Erste Hinweise auf die Struktur einer Verbindung kann das Gesetz der minimalen Bindungszahl liefern, mit dessen Hilfe es möglich ist, die Anzahl der in einem Molekül vorhandenen Ringe rechnerisch zu ermitteln.

Nach dem Gesetz der minimalen Bindungszahl muß ein Molekül, welches aus n Atomen besteht, mindestens n-1 Bindungen aufweisen, damit der Aufbau des Moleküls möglich ist. Wird die Anzahl der minimalen Bindungen überschritten, so muß sich für jede weitere Bindung eine Doppelbindung oder ein Ring im Molekül befinden. Man kann also mit diesem Gesetz bei bekannter Summenformel und bekannter Anzahl der Doppelbindungen die Anzahl der Ringe in einem Molekül errechnen.

Im folgenden wird das Gesetz der minimalen Bindungszahl auf den Grundkörper des Verdens angewandt. Die im Verden zusätzlich vorhandenen vier Phenylgruppen stellen, wie nachgewiesen wurde, Substituenten dar und brauchen aus diesem Grunde bei der Strukturbetrachtung nicht berücksichtigt zu werden.

Der Verden-Grundkörper besitzt die Summenformel $C_{20}H_{12}$. Die Anzahl n der Atome beträgt 32. Die minimale Bindungszahl des Verden-Grundkörpers ergibt sich somit zu n-1 = 31.

Der Grundkörper des Verdens entsteht durch Belichtung von o-Bis-äthinylbenzol (I).



I

Das o-Bis-äthinylbenzol (Summenformel: $C_{10}H_6$) besitzt 23 Bindungen. Bei Belichtung entsteht ein Dimeres des o-Bis-äthinylbenzols (Verden-Grundkörper), womit sich die Bindungszahl auf 46 verdoppelt. Die tatsächliche Bindungszahl b des Verden-Grundkörpers beträgt also 46. Damit ist die minimale Bindungszahl (n-1 = 31) überschritten und als Bindungszahldifferenz ergibt sich: b - (n-1) = 15.

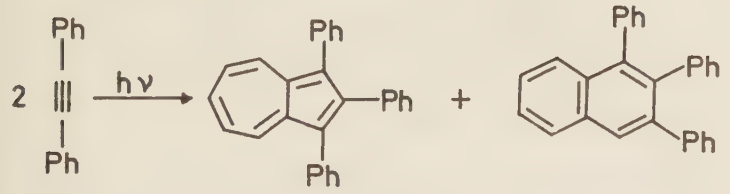
Das Verden besitzt, wie nachgewiesen werden konnte, keine Dreifachbindungen mehr. Außerdem wurde wahrscheinlich gemacht, daß es sich beim Verden-Grundgerüst um ein durchkonjugiertes System handelt. Es ist deswegen als sicher anzunehmen, daß sich bei der Photodimerisation der o-Bis-äthinylbenzole die insgesamt vier in Reaktion tretenden Dreifachbindungen zu Doppelbindungen umwandeln. Der Verden-Grundkörper muß also 10 Doppelbindungen besitzen.

Die Differenz zwischen tatsächlicher Bindungszahl (46) und minimaler Bindungszahl (31) des Verden-Grundkörpers ist 15. Von diesen 15 überschüssigen Bindungen müssen, wie ausgeführt, 10 für Doppelbindungen veranschlagt werden. Daraus ergibt sich, daß der Verden-Grundkörper aus 5 Ringen bestehen muß. Man muß also nach Strukturen suchen, die geschlossen sind, 5 Ringe enthalten und einen Azulenbaustein besitzen.

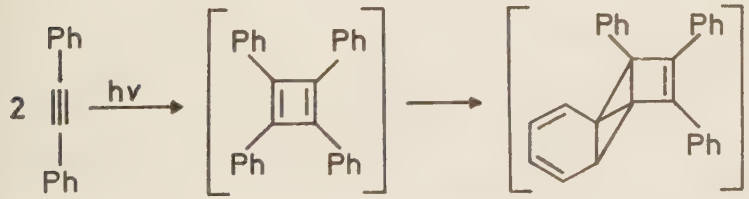
2. Der BÜCHI-Mechanismus

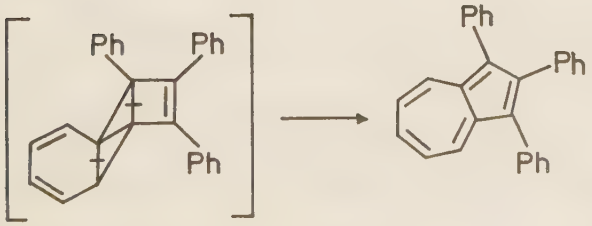
An dieser Stelle muß noch einmal auf die Belichtung von Tolan einge-

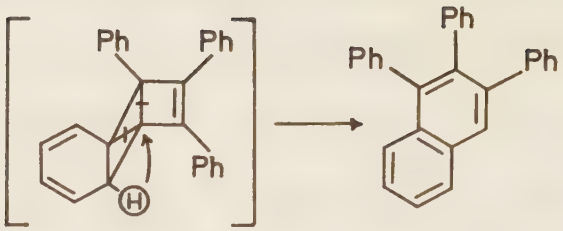
gangen werden, die, wie schon beschrieben, zu 1, 2, 3-Triphenylazulen und 1, 2, 3-Triphenylnaphthalin führt.



G. BÜCHI (5) erklärt das Entstehen des 1, 2, 3-Triphenylazulens und des 1, 2, 3-Triphenylnaphthalins über ein intermediär auftretendes Tetraphenylcyclobutadien. BÜCHI postuliert weiter, daß sich eine der Doppelbindungen des Tetraphenylcyclobutadiens an eine Doppelbindung der Phenylkerne addiert, worauf sich das dabei entstehende Bicyclobutan-Derivat, je nachdem, wie die Bindungen aufbrechen, zum 1, 2, 3-Triphenylazulen oder 1, 2, 3-Triphenylnaphthalin stabilisiert.







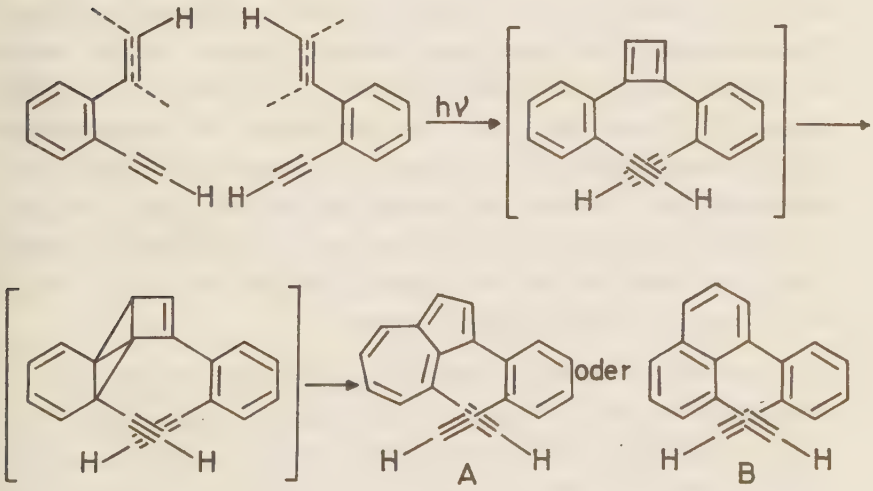
Diese Deutung G.BÜCHIs ist einleuchtend und besitzt einen hohen Grad an Wahrscheinlichkeit. Nach INGOLD (17) besitzen die Acetylene im angeregten Zustand die Struktur eines trans-Olefins. Es ist deswegen durchaus möglich, daß sich Acetylene bei Belichtung im ersten Schritt wie Olefine verhalten und eine Cycloaddition eingehen. Außerdem scheint zwischen 1, 2, 3-Triphenylazulen und Tetraphenyl-cyclobutadien tatsächlich ein Zusammenhang zu bestehen. Dies geht daraus hervor, daß bei manchen der zur Darstellung des Tetraphenyl-cyclobutadiens durchgeführten Versuche nebenbei 1, 2, 3-Triphenylazulen entsteht. So entsteht z.B. bei der Umsetzung von 1-Brom-4-jod-1, 2, 3, 4-tetraphenylbutadien mit Zink in der Hitze unter anderem 1, 2, 3-Triphenylazulen (60). Bei der Zersetzung des Tetraphenyl-cyclobutadien-$PdCl_2$-Komplexes mittels Triphenylphosphin unter Stickstoff wird ebenfalls 1, 2, 3-Triphenylazulen gebildet (61). Freilich stellt dies keinen Beweis für das intermediäre Auftreten eines Cyclobutadiens bei der Photoreaktion des Tolans dar. Gleich große Wahrscheinlichkeit besitzt die über ein Biradikal verlaufende Formulierung von D.BRYCE-SMITH (S. 3).

3. Zur Bildungsweise des Verdens

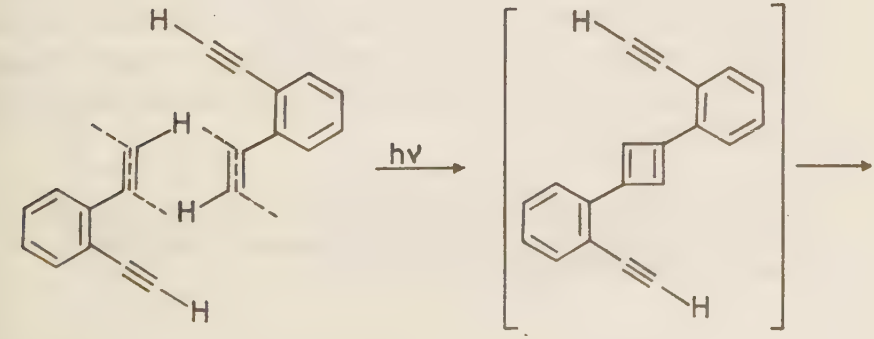
Kommen wir zurück zum Verden-Problem. Die lichtinduzierte Wechselwirkung zwischen den Dreifachbindungen könnte auf die gleiche Weise erfolgen, wie sie G.BÜCHI für das Tolan annimmt. Dabei würden dann intermediär ebenfalls Cyclobutadien-Systeme auftreten. Bei der Photodimerisation der o-Bis-äthinylbenzole kommen insgesamt vier Dreifachbindungen zur Reaktion. Diese vier Dreifachbindungen werden sicher

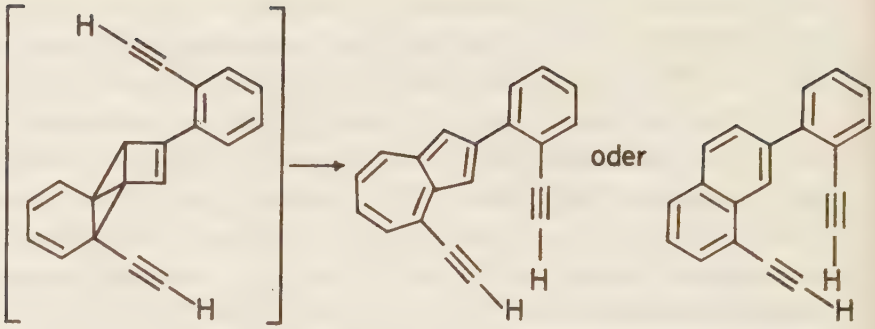
nicht synchron, sondern nacheinander miteinander reagieren. Durch Photocycloaddition von zunächst nur zwei Dreifachbindungen käme es zur Ausbildung eines Cyclobutadien-Systems, welches sich, ähnlich wie beim Tolan, zu einem Azulen- oder Naphthalin-Derivat stabilisieren könnte. Die verbleibenden zwei Dreifachbindungen können dann anschließend auf dieselbe Weise miteinander in Reaktion treten. Für den ersten Schritt ergeben sich zwei Möglichkeiten, die in einem Formelschema wiedergegeben werden. Dabei sind die beiden miteinander reagierenden Dreifachbindungen in der aufgerichteten Form dargestellt, wie sie, nach INGOLD, nach Lichtanregung vorliegen.

1.



2.



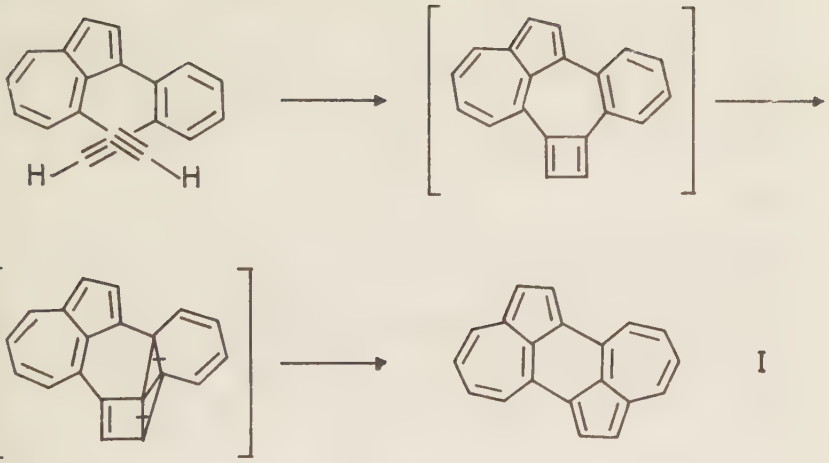


Wie man sieht, können nur im ersten Fall die beiden verbleibenden Dreifachbindungen in einem zweiten Schritt miteinander in Reaktion treten. Im zweiten Fall sind selbst bei günstigster Anordnung die beiden Dreifachbindungen im Azulen- bzw. Naphthalin-Derivat so weit voneinander entfernt, daß sie nicht mehr miteinander in Wechselwirkung treten können. Wohl können die beiden Dreifachbindungen mit den Dreifachbindungen weiterer Bis-acetylen-Moleküle reagieren, so daß diese zweite Möglichkeit sehr wahrscheinlich für die bei der Belichtung entstehenden Polymere verantwortlich zu machen ist [+)]. Hinsichtlich des Entstehens des Verdens und der Verdenanaloga braucht diese zweite Möglichkeit jedoch nicht berücksichtigt zu werden.

Läßt man nun die beiden verbliebenen Dreifachbindungen des nach der Möglichkeit 1. entstandenen Azulen- bzw. Naphthalin-Derivates A bzw. B in einem zweiten Schritt miteinander reagieren, so kommt es abermals zur Ausbildung eines Cyclobutadien-Systems. Auf Grund der verschiedenen Möglichkeiten der Veränderung dieses Cyclobutadien-Systems können für das Verden-Gerüst drei Strukturen (I, II, III) aufgestellt werden. Dies wird wieder an Hand eines Formelschemas erläutert. Zuerst wird mit dem Azulen-Derivat A weiter formuliert, anschließend mit dem Naphthalin-Derivat B.

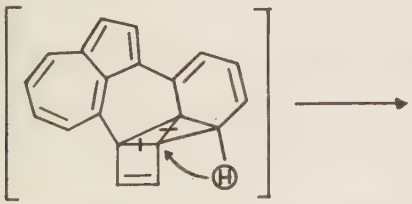
+) Dies ist sicher auch der Grund dafür, daß bei der Belichtung von Phenylacetylenen nur das in 1-Stellung phenylierte Azulen bzw. Naphthalin entsteht (Seite 3).

1.)



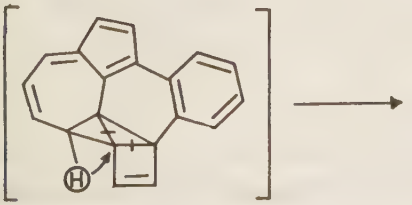
I

oder



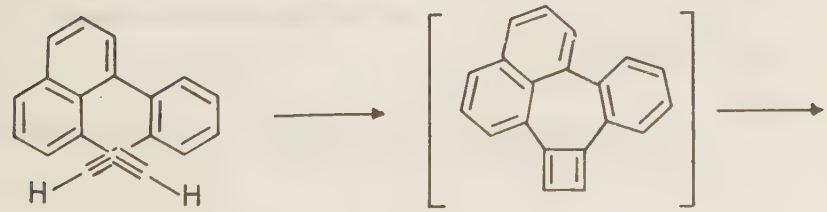
II

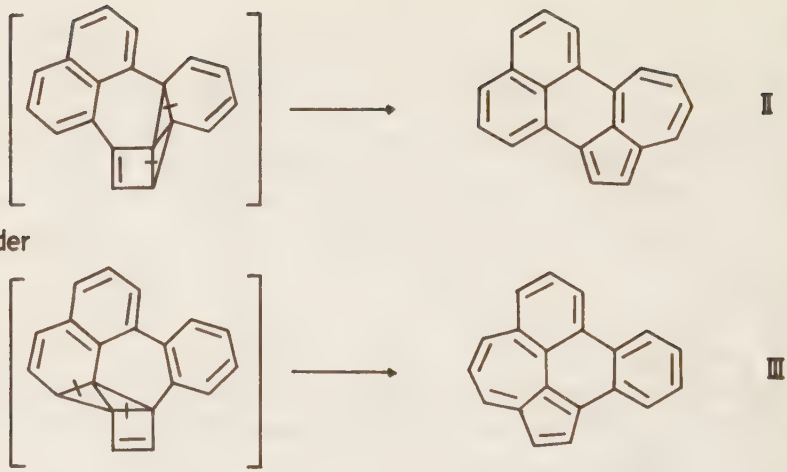
oder



III

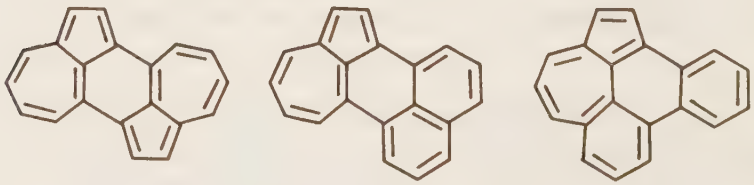
2.)





Wie man sieht, können die Strukturen II und III zweimal gebildet werden +).

Der Übersicht halber sollen die für das Verden-Gerüst möglichen Strukturen I, II und III nochmals nebeneinander aufgeführt werden.



I II III

Jede dieser drei Strukturen besitzt die nach dem Gesetz der minimalen Bindungszahl geforderte Anzahl von fünf Ringen. Darüberhinaus enthält jede der drei Strukturen ein Azulensystem. Es erhebt sich nun die Frage, wie diese drei Strukturen mit den experimentell gefundenen Daten übereinstimmen.

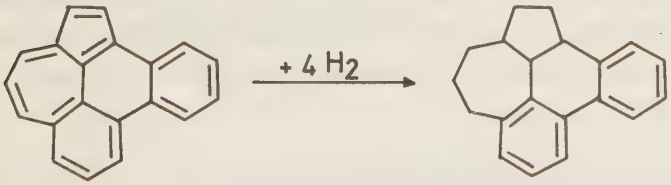
+) Der über Cyclobutadiensysteme verlaufende Reaktionsmechanismus kann nur postuliert, aber nicht bewiesen werden.

Die Struktur I kann sofort ausgeschlossen werden. Das Dipolmoment des Verdens von 1,3 Debye sowie das ESR-Spektrum des Verden-Anionenradikals beweisen, daß eine symmetrische Struktur wie I nicht vorliegen kann. Außerdem konnten H. FISCHER und G. EGE (62) an Hand von quantenmechanischen Berechnungen am Verden-Grundkörper zeigen, daß das theoretisch berechnete Elektronen-Spektrum von I nicht mit dem experimentell gemessenen übereinstimmt.

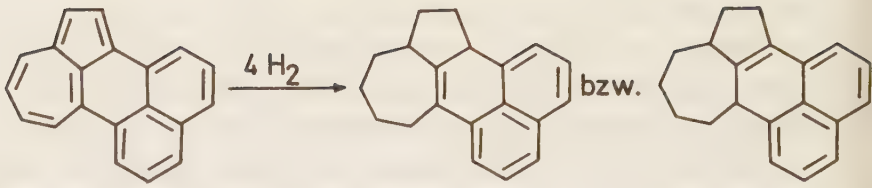
Schwieriger ist es, zwischen den beiden verbleibenden Strukturen II und III zu unterscheiden. Das gefundene Dipolmoment von 1,3 Debye spricht für II und III, da beide Strukturen unsymmetrisch sind. Bei beiden Strukturen handelt es sich um geschlossene, ebene, durchkonjugierte Systeme, so daß viele der chemischen und physikalischen Daten mit beiden Strukturen in Einklang gebracht werden können.

4. Diskussion der Hydrier-Ergebnisse

Das Verden und der Verden-Grundkörper besitzen nach den Hydrier-Ergebnissen vier sehr leicht hydrierbare Doppelbindungen. Dies würde etwas mehr für die Struktur III sprechen, da bei dieser nach der Aufnahme von 4 H_2 ein aromatisches System hinterbliebe.



Andererseits weiß man von Azulenderivaten, daß diese bei Hydrierung am Anfang sehr schnell Wasserstoff aufnehmen, daß die letzte Doppelbindung jedoch nur sehr schwer hydriert werden kann (63). Berücksichtigt man dies, so kann auf Grund der Hydrier-Ergebnisse im Falle des Verdens und Verden-Grundkörpers die Struktur II nicht ausgeschlossen werden.



Wie man sieht, resultiert nach der Hydrierung der Struktur II ein substituiertes Perinaphthen-System; bei der Struktur III hingegen ein substituiertes, -CH_2-überbrücktes Diphenyl-System. Das UV-Spektrum des hydrierten Verden-Grundkörpers (Seite 61) steht ganz sicher nicht in Einklang mit einem substituierten, -CH_2-überbrückten Diphenyl-System, dagegen in sehr gutem Einklang mit einem Perinaphthen-System (S. 61). Die im UV-Spektrum des hydrierten Verden-Grundkörpers zusätzlich auftretenden Vorbanden sind auf die Cycloalkan-Substitution in obigem Perinaphthen-System zurückzuführen, während die hypsochrome Verschiebung der Banden A und B (vergleiche Seite 62) infolge der durch diese Cycloalkan-Substitution hervorgerufenen Verdrillung der Perinaphthen-Ebene zustande kommt. Das Hydrierungsprodukt des Verdens selbst liefert ein ähnliches UV-Spektrum, welches jedoch auf Grund der vier Phenylgruppen an der Peripherie des Moleküls wesentlich strukturärmer ist. Letztlich gesehen sprechen die Ergebnisse der Hydrierung des Verdens und des Verden-Grundkörpers für die Struktur II und gegen die Struktur III.

5. Quantentheoretische Berechnungen

Wie auf Seite 71 schon angedeutet, kann die quantenmechanische Berechnung von Molekülen als Hilfsmittel zur Strukturaufklärung verwendet werden. Um weitere Unterschiede zwischen den Strukturen II und III bzw. weitere Anhaltspunkte für die Richtigkeit der Struktur II aufzufinden, wurde daher eine quantenmechanische Berechnung von II und III durchgeführt [+].

[+] Die Berechnungen wurden auf der Datenverarbeitungsanlage Siemens 2002 vorgenommen. Herrn Dr.G.EGE, Heidelberg, danke ich für die Ausführung der Berechnungen.

Die durch diese Berechnungen erhaltenen theoretischen Elektronen-Spektren von II und III sollten mit dem experimentell gemessenen Elektronen-Spektrum des Verden-Grundkörpers verglichen werden. Die Elektronen-Spektren der Strukturen II und III wurden nach der sogenannten SCF LCAO MO + CI-Methode (64, 65) berechnet. Bei der Berechnung wurde ein Parameter-Satz (62) verwendet, der speziell für mehrkernige, cyclisch konjugierte Systeme gute Ergebnisse liefert.

Die so berechneten Elektronen-Spektren der Strukturen II und III sind in den folgenden Abbildungen wiedergegeben. Zum Vergleich ist jeweils das experimentell gemessene Elektronen-Spektrum des tetramethylierten Verden-Grundkörpers mit eingezeichnet (vgl. Seite 60, Abb. 29). Der tetramethylierte Verden-Grundkörper ist stabiler als der Verden-Grundkörper selbst. Das UV-Spektrum des vierfach methylierten Verden-Grundkörpers ist deswegen in seinen Extinktionswerten zuverlässiger, während die Lage der Absorptionsbanden durch die vier Methylgruppen kaum verändert wird.

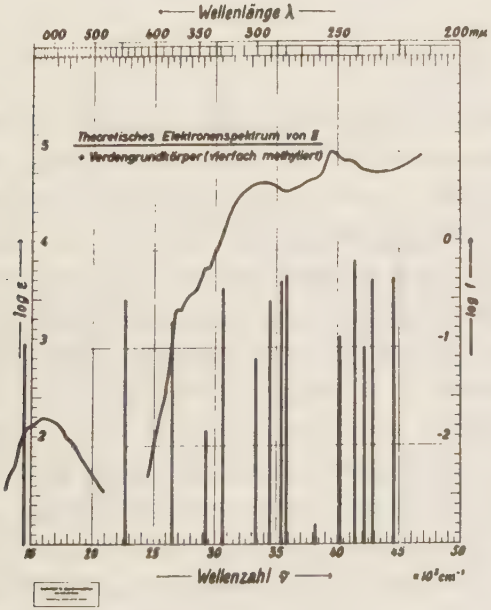


Abb. 33 Elektronen-Spektrum von II

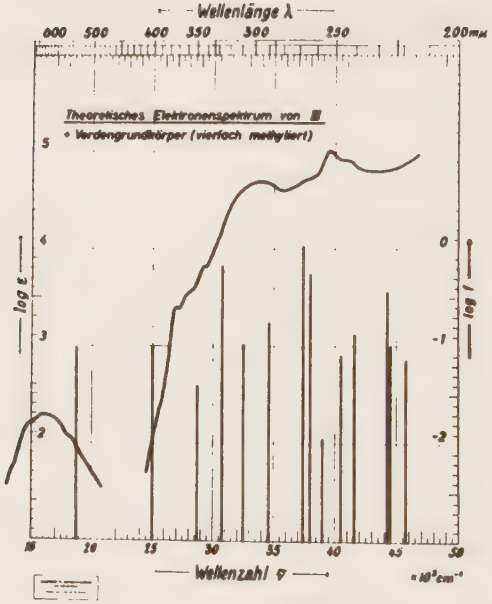


Abb. 34 Elektronen-Spektrum von III

Der erste (langwellige) für die Struktur II berechnete Übergang stimmt in seiner Lage ausgezeichnet mit dem Experiment überein. Der entsprechende, für die Struktur III berechnete Übergang hingegen liegt viel zu kurzwellig. Nach diesem ersten Übergang treten in Übereinstimmung mit dem Experiment über einen größeren Bereich keine Absorptionsbanden auf. Dies ist bei Struktur II in einem ausgeprägteren Maße der Fall als bei Struktur III, so daß auch in diesem Punkt die Übereinstimmung von Theorie und Experiment für II wiederum besser ist als für III. Der zweite für die Struktur II berechnete Übergang kommt hinsichtlich seiner Lage zu langwellig heraus. Sieht man hiervon jedoch einmal ab, da der erste Übergang ohnehin der für Azulensysteme signifikantere ist, so liefert die Rechnung für Struktur II im Gegensatz zu Struktur III eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Aus der quantenmechanischen

Rechnung folgt als wesentlichstes Ergebnis, daß die Struktur II sehr wahrscheinlich, die Struktur III dagegen sehr unwahrscheinlich sein dürfte.

Gegen die Struktur III spricht auch das UV-Spektrum des Cyclohepta-(k, l, m)-benz-(e)-indens [+)] (Abb. 35).

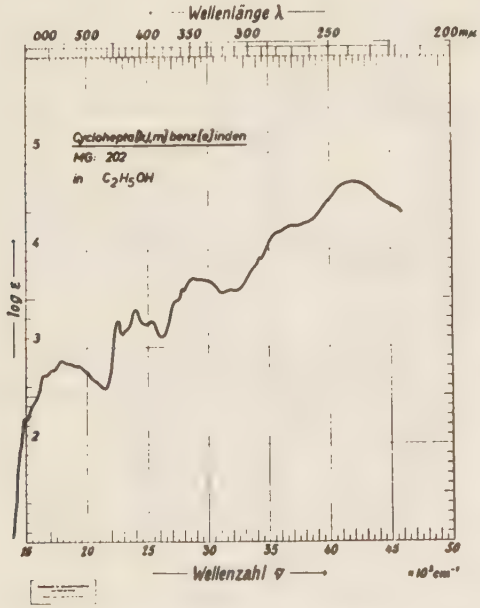
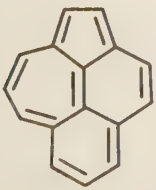
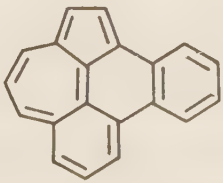


Abb. 35 UV-Spektrum des Cyclohepta-(k, l, m)-benz-(e)-indens

Da sich die Struktur III vom Cyclohepta-(k, l, m)-benz-(e)-inden nur durch die zusätzliche Ankondensation eines Benzolkerns unterscheidet, sollten beide Verbindungen ähnliche UV-Spektren liefern.





[+)] P. D. GARDNER, C. E. WULFMAN und C. L. OSBORN von der Universität Austin/Texas danke ich für die Überlassung einer Probe dieser Verbindung.

Das UV-Spektrum des Verden-Grundkörpers zeigt jedoch keine Ähnlichkeit mit dem des Cyclohepta-(k, l, m)-benz-(e)-indens. Somit scheidet die Struktur III sehr wahrscheinlich aus. Abschließend ist noch das Moleküldiagramm für Struktur II wiedergegeben, woraus die π-Bindungsordnungen dieses Systems sowie die Ladungsdichten an den Zentren ersichtlich sind.

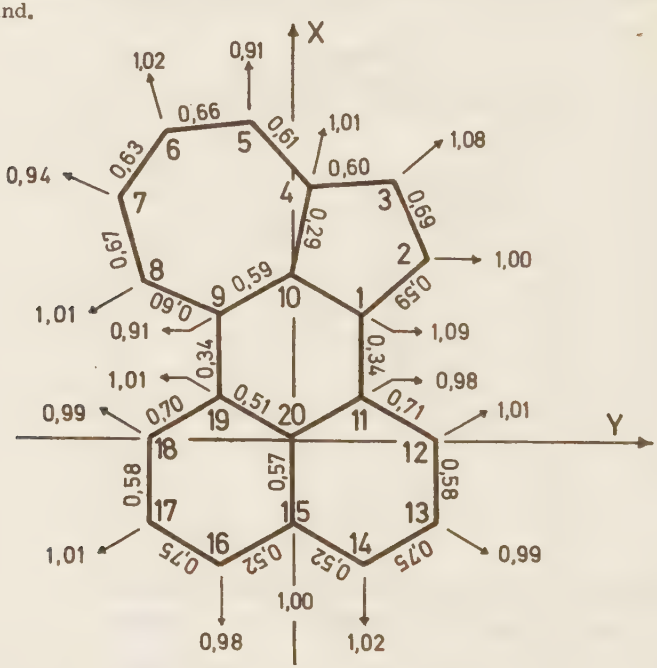


Abb. 36 Moleküldiagramm der Struktur II

Wie das Moleküldiagramm zeigt, sind die 1-11-Bindung und die 9-19-Bindung sehr lang. Demnach dürfte zwischen dem Azulen-Teil auf der einen und dem Naphthalin-Teil auf der anderen Seite nur eine geringe Wechselwirkung bestehen. Dies steht in Einklang mit den UV-Spektren des Verdens und des Verden-Grundkörpers, in denen der Azulen-Teil jeweils voll zur Geltung kommt.

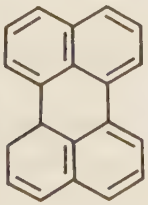
6. Diamagnetische Messungen

Um die Struktur II weiter zu stützen, wurde die Messung des Diamagnetismus vom Verden als Hilfsmittel zur Strukturermittlung herange-

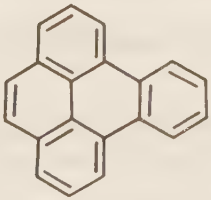
zogen. Wie auf Grund umfangreicher Untersuchungen nachgewiesen werden konnte, ist der Diamagnetismus organischer Verbindungen, insbesondere von Aromaten, strukturspezifisch (66, 67). Im einzelnen ergab sich, daß der Diamagnetismus, ähnlich wie die Molrefraktion, unter Zuhilfenahme eines Inkrementsystems berechnet werden kann. Gerade bei Aromaten, die sich durch eine sehr hohe π-Elektronendelokalisation auszeichnen, weichen jedoch die Meßergebnisse oft deutlich vom berechneten Wert ab, so daß man diese charakteristischen Abweichungen als Mittel zur Strukturaufklärung heranziehen kann (68). Deshalb wurde der Diamagnetismus vom Verden zusammen mit einer Reihe Vergleichssubstanzen bestimmt.

Einer der in diesem Zusammenhang wichtigsten Befunde ist die Tatsache, daß Naphthalin und Azulen sich in ihrem Diamagnetismus nur geringfügig unterscheiden: χ_{Mol} (Naphthalin) = 93, 0; χ_{Mol} (Azulen) = 91, 0 [+]. Man kann deshalb fordern, daß die Suszeptibilitäten von Quasiaromaten - aromatischen Verbindungen, die einen Azulenbaustein enthalten - und den entsprechenden Sechsring-Aromaten, die dadurch entstehen, daß der Azulenbaustein durch einen Naphthalinbaustein ersetzt wird, bis auf eine kleine Korrekturgröße gleich sein sollten.

In diesem Sinne isomer sind zu den oben diskutierten Strukturen II bzw. III, Perylen bzw. 1, 2-Benzpyren, in folgendem mit II iso bzw. III iso bezeichnet.

II ≙ 

II iso

III ≙ 

III iso

[+] Diese und alle folgenden Werte müssen noch mit -10^{-6} multipliziert werden. Die Maßeinheit für χ_{Mol} ist definitionsgemäß cm^3/Mol.

Da die magnetischen Messungen [+)] am Verden, dem tetraphenylsubstituierten Grundkörper, durchgeführt wurden, mußte zur Berechnung der Molsuszeptibilitäten, die nach W. HABERDITZL erfolgte (67), der Einfluß der Phenylsubstitution bestimmt werden. Es ergab sich, daß eine derartige Substitution nur den π-Elektronen-Diamagnetismus von Quasiaromaten erniedrigt, nicht dagegen den von Sechsring-Aromaten (69). Die Größe des Einflusses wurde aus dem Vergleich von 1, 2, 3-Triphenylazulen mit Azulen ermittelt.

1, 2, 3-Triphenylazulen: Azulen:

χ_{Mol} exp. = 229, 0 χ_{Mol} exp. = 91, 0

Berechnung von χ_{Mol} des 1, 2, 3-Triphenylazulens: [++)]

Azulen	91, 0
- 3 C^{χ} - H	9, 6
	81, 4
+ 3 C^{χ} - C^{χ}	7, 2
+ 3 Ph	154, 8
χ Mol calc.	243, 4

χ_{Mol} calc. - χ_{Mol} exp. = 14, 4

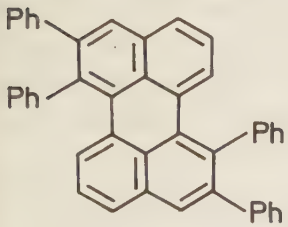
pro Ph = $\Delta\chi_{Mol}$ (Ph) = 14, 4/3 = 4, 8

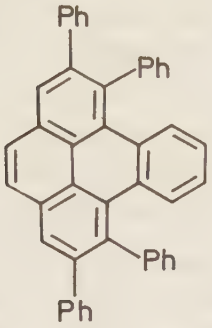
Somit erniedrigt also eine Phenylgruppe, die am Fünfring des Azulens sitzt, die Suszeptibilität des Azulens um $-4,8 \cdot 10^{-6}$ cm^3/Mol.

[+)] Die Messungen wurden mit der Zylindermethode durchgeführt. Die Magnetwaage ist von D. BABEL und D. GREIFENEDER in "Chemie-Ingenieur-Technik" 39, 812 (1967) ausführlich beschrieben.

[++)] C^{χ} = aromatisches C-Atom, Ph = Phenylgruppe.

In gleicher Weise folgt für die Tetraphenyl-Derivate der Strukturisomeren II iso und III iso





tetraphenylsubstituiertes II iso [+]		tetraphenylsubstituiertes III iso [+]	
χ_{Mol} exp. (Perylen) = 165,0 (69);		χ_{Mol} exp. (1,2-Benzpyren) = 182,0 (69)	
- 4 C^x - H	12,8		12,8
- Mol (Naphthalin-Azulen)	2,0		2,0
	150,2		167,2
+ 4 C^x - C^x	9,6		9,6
+ 4 Ph	206,4		206,4
	366,2		383,2
- 2 $\Delta\chi_{Mol}$ (Ph)	9,6		9,6
χ_{Mol} (Tetraphenyl-perylen)	356,6	χ_{Mol} (Tetraphenyl-1,2-benzpyren)	373,6

Die experimentell ermittelte diamagnetische Suszeptibilität des Verdens ergab sich zu:

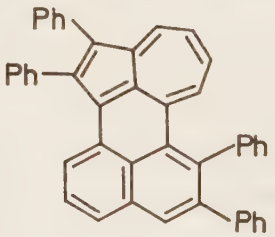
$$\chi_{Mol} \text{ (Verden) exp.} = 343,1$$

Der experimentelle Wert für Verden liegt somit etwas tiefer als der berechnete Wert für das Tetraphenyl-perylen und beträchtlich tiefer als der berechnete Wert für das Tetraphenyl-1,2-benzpyren. Somit kann die Struktur III als mögliches Verdengerüst ganz eindeutig ausgeschlossen

[+] Die Stellung der Phenylgruppen ergibt sich aus der auf Seite 67 diskutierten Entstehungsweise des Verdens bzw. des Verden-Grundkörpers.

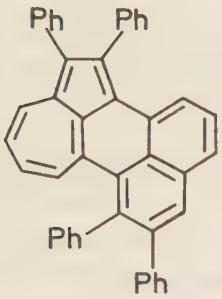
werden. Der experimentelle Wert für Verden liegt aber auch wesentlich tiefer als der für eine offene Struktur berechnete Wert (χ_{Mol} = 372, 6), die somit zusätzlich zu den schon an anderer Stelle aufgeführten Gründen (Seite 42) nochmals ausgeschlossen werden kann. Wenn man darüberhinaus - ganz unabhängig von der Bildungsweise des Verdens - noch andere Isomere der gleichen Bruttoformel betrachtet, so ergibt sich für sie immer ein höherer Wert als für die Struktur II iso. Dies beruht letztlich auf dem extrem niedrigen Diamagnetismus des Perylens.

Wie schon gesagt, liegt der experimentelle Wert für Verden (343, 1) etwas tiefer als der berechnete Wert für das Tetraphenyl-perylen (356, 6). Bei der Berechnung dieses Wertes wurde jedoch folgendes nicht berücksichtigt. Wie eingangs gezeigt werden konnte, erniedrigt Phenylsubstitution nicht den Diamagnetismus von Sechsringaromaten, wohl aber den von Azulensystemen. Liegt dem Verden die Struktur II zugrunde,



so muß auc' die Verknüpfung des Azulen-Teils mit dem Naphthalin-Teil als zweifache Phenylsubstitution gewertet werden. Bei obiger Berechnung werden jedoch nur $2\,\Delta\chi_{Mol}$ (Ph) in Abzug gebracht, so daß von dem Wert 356, 6 noch mal $2\,\Delta\chi_{Mol}$ (Ph) = 9, 6 abgezogen werden müssen. Für den berechneten Wert ergibt sich dann χ_{Mol} = 347, 0, was mit dem experimentellen Wert von χ_{Mol} = 343, 1 gut übereinstimmt. Aus diesem Ergebnis muß man schließen, daß II iso das wahrscheinlichste Isomere zum Verden ist, dem demnach die Struktur eines Azulenophenalens zukäme.

Bei der Bildung des Verdens scheinen beide nach dem BÜCHI-Mechanismus möglichen Reaktionswege, nämlich das Entstehen eines Azulens bzw. eines Naphthalins, eine Rolle zu spielen.



Verden

5, 6, 11, 12-Tetraphenyl-azuleno-3, 3a, 4-ab-phenalen

7. Die Übereinstimmung der NMR- und ESR-Daten mit der Verden-Struktur

Mit der obigen Verden-Struktur lassen sich auch die charakteristischen Daten des NMR-Spektrums vom Verden, nämlich die Phenylsignale, vereinbaren. Zwei Phenylkerne sitzen am Azulenfünfring und zwei weitere am Naphthalinteil. Ein Zuordnungsversuch wurde an Hand der NMR-Spektren von 1, 2, 3-Triphenylazulen bzw. 1, 2, 3-Triphenylnaphthalin vorgenommen. In der folgenden Tabelle sind die Phenylabsorptionen nach Lage und Intensität aufgenommen.

1, 2, 3-Triphenylazulen	τ	2, 62	2, 85		
	I rel.	2	1		
1, 2, 3-Triphenylnaphthalin	τ		2, 80	2, 82	3, 09
	I rel.		1	1	1
Verden	τ	2, 73	2, 86-2, 94		3, 01
	I rel.	1	2		1

Sie zerfallen in drei verschiedene Absorptionsbereiche. Aus der Symmetrie des 1, 2, 3-Triphenylazulens darf man annehmen, daß das Signal bei τ = 2, 62 den Phenylgruppen in 1- und 3-Stellung und das Signal bei τ = 2, 85 der Phenylgruppe in 2-Stellung zukommt. Ebenso dürften die Sig-

nale bei τ = 2,80 und τ = 2,82 den Phenylgruppen in 1- und 3-Stellung des Naphthalins und das Signal bei τ = 3,09 der Phenylgruppe in 2-Stellung zuzuordnen sein.

Bei der angenommenen Verden-Struktur muß jeweils eine in 1-Stellung des Azulen- bzw. Naphthalin-Teils sitzende Phenylgruppe wegfallen. Die Zusammenfassung der verbleibenden Signale ergibt recht gut die experimentellen Daten des NMR-Spektrums des Verdens.

Etwas schwieriger ist es, das ESR-Spektrum des Deuteroverden-Anionenradikals zu deuten, in dem drei Kopplungsparameter gefunden werden, die der Wechselwirkung dreier verschiedener Protonen entsprechen, wobei auf Grund des Aufspaltungsschemas das Molekül unsymmetrisch sein muß. Insgesamt sind im Deuteroverden jedoch noch acht Protonen vorhanden, von denen ein Teil offensichtlich nicht an der paramagnetischen Resonanz teilnimmt. Das kann durch geringe Spindichten an den Positionen von fünf Protonen erklärt werden. Wie aber kommt es zu derartiger geringer Spindichte? Zwei Interpretationen sind denkbar:

1. Die Wellenfunktion des im Einelektronenbild untersten unbesetzten Zustandes, der das zusätzliche Elektron aufnimmt, hat an den betreffenden Stellen des Moleküls nur eine sehr geringe Amplitude. Dadurch werden die Kopplungsparameter unmeßbar klein.
2. Wenn das Molekül - wie in der postulierten Struktur des Verdens - aus zwei Bausteinen besteht, die über Bindungen niedriger Bindungsordnung verknüpft sind, könnte man annehmen, daß das Elektron praktisch auf eines dieser Molekülteile beschränkt bleibt, so daß nur noch vier Protonen an der Resonanzabsorption beteiligt sind. Unter der Voraussetzung, daß dieses Molekülteil das Azulen ist, kann man an Hand einer HMO-Berechnung die Größe der zu erwartenden Aufspaltung abschätzen. Sie werden nachstehend mit den experimentellen Werten verglichen, wobei die größte Spindichte auf den Wert des größten Kopplungsparameters normiert wurde.

Position +)	c^2	$a_{H\ ber.}$ (Gauß)	$a_{H\ exp.}$ (Gauß)
5	0, 086	4, 0	3, 0
6	0, 045	2, 1	2, 0
7	0, 125	5, 9	5, 9
8	0, 013	0, 6	---

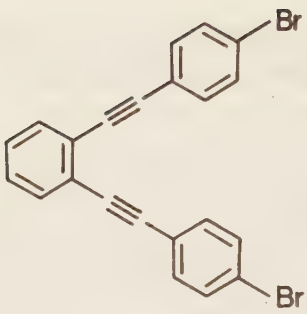
Diese Abschätzung liefert auch eine Erklärung dafür, warum nur die Kopplung dreier Protonen gefunden wird: Die Spindichte in Position 8 ist zu klein, um eine noch meßbare Aufspaltung zu liefern.

Somit kann man das ESR-Spektrum des Deuteroverden-Anionenradikals zwar mit der postulierten Struktur in Einklang bringen, man muß sich jedoch vor Augen halten, daß es sicherlich noch andere Erklärungsmöglichkeiten dafür gibt.

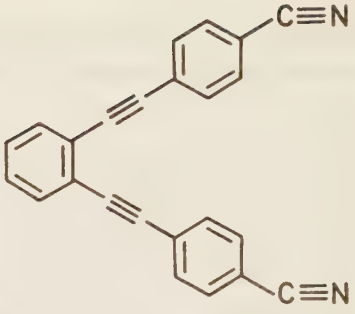
V. Substituenteneinflüsse bei der Photochemie der o-Bis-äthinylbenzole (Belichtung von 1, 2-Bis-(4-brom-phenyläthinyl)-benzol und 1, 2-Bis-(4-cyano-phenyläthinyl)-benzol

Das Maß, in dem Acetylene bei Belichtung reagieren, ist abhängig von der Reaktivität der Dreifachbindungen. Die Reaktivität von Acetylenen vom Typus des Tolans müßte durch Einführung geeigneter Substituenten an die Phenylgruppen zu beeinflussen sein. Dabei sollten ganz allgemein "elektronenziehende" Substituenten lockernd auf die Dreifachbindung wirken und die Reaktivität erhöhen; "elektronenschiebende" Substituenten dagegen die Dreifachbindung verfestigen und die Reaktivität herabsetzen. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu überprüfen, wurden 1, 2-Bis-(4-brom-phenyläthinyl)-benzol und 1, 2-Bis-(4-cyano-phenyläthinyl)-benzol belichtet.

+) Die Positionen entsprechen der Numerierung des Moleküldiagramms (Seite 76).



fest, leicht gelblich, Fp 131°C



fest, leicht gelblich, Fp 198°C

Die Darstellung der beiden Bis-acetylene geschah analog der des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols, nur daß der o-Xylylen-diphosphonsäureester das eine Mal mit p-Brom-benzaldehyd, das andere Mal mit p-Cyano-benzaldehyd anstatt mit Benzaldehyd kondensiert wurde.

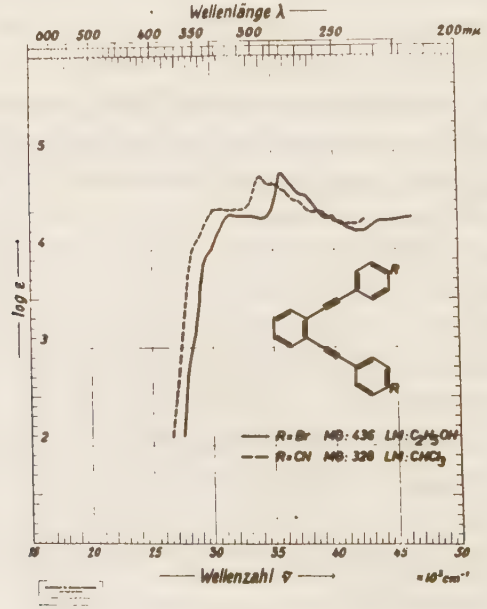


Abb. 37 UV-Spektrum des 1,2-Bis-(4-brom-phenyläthinyl)-benzols und des 1,2-Bis-(4-cyano-phenyläthinyl)-benzols

Bei Belichtung dieser beiden Bis-acetylene sollte die Ausbeute an photodimerem Azulenderivat im Falle der Dibromverbindung wegen der "elektronenschiebenden" Wirkung des Broms geringer ausfallen als beim o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol, im Falle der Dicyanoverbindung sollte sich dagegen infolge der "elektronenziehenden" Wirkung der Cyanogruppe die Ausbeute erhöhen.

Dies kann durch das Experiment bestätigt werden.

Die Ausbeute an Azulenderivat bei Belichtung des 1,2-Bis-(4-brom-phenyläthinyl)-benzols beträgt 1% gegenüber 5% beim o-Bis-(phenyl-äthinyl)-benzol [+]. Das bei Belichtung des 1,2-Bis-(4-cyano-phenyläthinyl)-benzols entstehende Azulenderivat fällt in einer Ausbeute von 9% an.

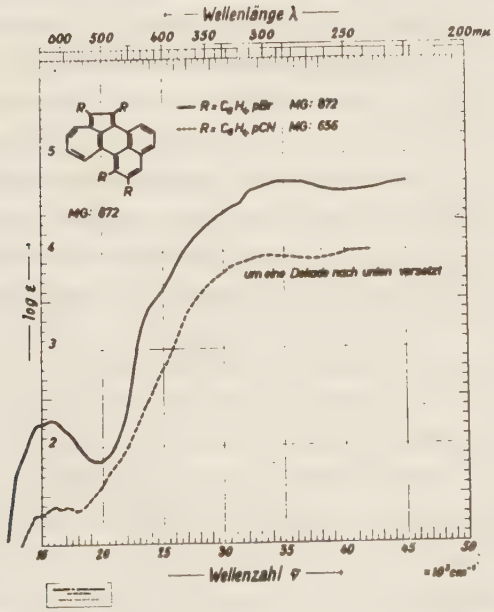


Abb. 38 UV-Spektren der beiden Azulenderivate

Da das 1,2-Bis-(phenyläthinyl)-benzol, das 1,2-Bis-(4-brom-phenyläthinyl)-benzol und das 1,2-Bis-(4-cyano-phenyläthinyl)-benzol im gleichen

[+] Die Belichtung wurde in 0,15%iger Lösung durchgeführt.

Bereich Licht absorbieren, und die Belichtung der drei Bis-acetylene unter ein und denselben Bedingungen erfolgte, müssen die Unterschiede in den Ausbeuten auf den Einfluß der Substituenten zurückgeführt werden.

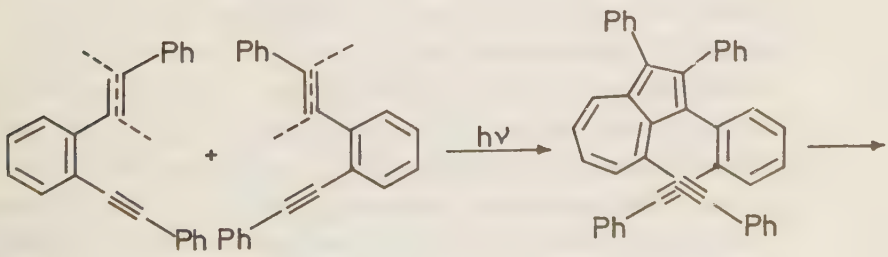
VI. Zur Ausbeute an photodimeren Azulenderivaten bei Belichtung der o-Bis-äthinylbenzole

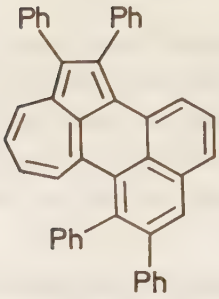
Wie gezeigt werden konnte, kann die Ausbeute der bei Belichtung von o-Bis-äthinylbenzolen entstehenden Azulen-Derivate durch geeignete Substituenten beeinflußt werden, oder sie kann, wie beim o-Bis-äthinylbenzol (Seite 58) von den spektralen Eigenschaften des Bis-acetylens abhängig sein. In beiden Fällen steht die Ausbeuteabhängigkeit in unmittelbarem Zusammenhang mit der Struktur der entsprechenden o-Bis-äthinylbenzole. Darüberhinaus ist die Ausbeute aber auch von Faktoren abhängig - wie Art des verwendeten Lösungsmittels bei Belichtung, Konzentration an Bis-acetylen in Lösung sowie Temperatur bei Belichtung -, die mit der Struktur der o-Bis-äthinylbenzole nicht in unmittelbarem Zusammenhang stehen. Der Einfluß dieser Faktoren auf die Ausbeute an photodimerem Azulenderivat soll an Hand der zu Verden führenden Belichtung des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols diskutiert werden.

Die Ausbeute an Verden bei Belichtung des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols beträgt in Tetrachlorkohlenstoff 0%, in Benzol 0,2%, in Methanol 1%, in Diäthyläther 1,8% und in Cyclohexan 3%, bezogen auf eingesetztes Ausgangsprodukt. Diese Abhängigkeit der Ausbeute von der Art des verwendeten Lösungsmittels kann zwei Gründe haben. Da das Lösungsmittel selber Licht absorbiert, kann von ihm im ungünstigen Fall so viel Licht weggeschluckt werden, daß eine Anregung der Dreifachbindungen des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols nur noch im geringen Ausmaße stattfindet. Zum andern muß sich das Lösungsmittel selbst, soll die Photoreaktion den gewünschten Weg nehmen, bei Belichtung inert verhalten. Dies ist beim Tetrachlorkohlenstoff und im geringeren Umfang auch beim Metha

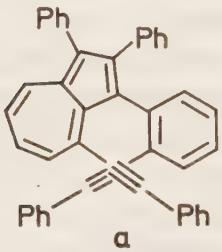
nol ganz sicher nicht der Fall. Es ist bekannt, daß Tetrachlorkohlenstoff bei Bestrahlung Chlorradikale abspaltet, während vom Methanol anzunehmen ist, daß es leicht Protonen abgibt. Die Chlorradikale bzw. Protonen können als sehr reaktive Individuen auf unkontrollierbare Weise in die Photoreaktion eingreifen und die Bildung des Verdens erschweren oder ganz verhindern.

Interessanter ist die Abhängigkeit der Ausbeute an Verden von der Konzentration des gelösten o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols. Bei Belichtung einer 1,5%igen Lösung von o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol in Cyclohexan beträgt die Ausbeute an Verden 3%. Verdünnt man um ein Zehnfaches, so steigt die Ausbeute an Verden auf 5%. Da es sich bei der zum Verden führenden Photoreaktion um eine Photodimerisation handelt, steht dies Ergebnis in Widerspruch zu der allgemeinen Erfahrung, daß bei Photodimerisationen die Ausbeuten an Photodimeren mit abnehmender Konzentration sinken und mit zunehmender Konzentration steigen. Dies ist jedoch nur ein scheinbarer Widerspruch. Da bei der Photodimerisation des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols insgesamt vier Dreifachbindungen zur Reaktion kommen, kann sie schwerlich synchron verlaufen. Es ist viel wahrscheinlicher, daß jeweils zwei Dreifachbindungen nacheinander miteinander reagieren. So gesehen ist nur der erste Schritt als Photodimerisation aufzufassen, während es sich beim zweiten Schritt um eine intramolekulare Photocycloaddition handelt (Seite 66).

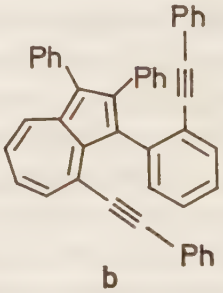




In dem durch Photodimerisation zunächst entstehenden Azulenderivat [+)] sind der Azulenteil und die o-äthinylsubstituierte Phenylgruppe frei drehbar zueinander. Dadurch können die beiden verbliebenen Dreifachbindungen alle möglichen Stellungen zueinander einnehmen, darunter die beiden Extremstellungen a und b.



a



b

Nur dann, wenn sich die Dreifachbindungen nahe genug sind (etwa 2 - 3 A), können sie miteinander intramolekular zum Verden reagieren. In allen anderen Stellungen, wo dies nicht der Fall ist, besteht aber die Möglichkeit der Reaktion mit weiteren Molekülen o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol, was zu höhermolekularen (polymeren) Produkten führt. Da sich die für die Verdenbildung ungünstigen Stellungen der Dreifachbindungen in der Mehrzahl befinden, muß in bezug auf den zweiten Schritt der Photoreaktion eine Konzentrationserhöhung an o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol die Ausbeute an Verden erniedrigen, eine Konzentrationserniedrigung dagegen die Ausbeute erhöhen. Die Bildung des Verdens geht also in zwei gegeneinander laufenden Schritten vor sich. Im ersten Schritt, der einseitigen Photodimerisation des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols, wirkt eine K o n z e n t r a t i o n s e r h ö h u n g ausbeutesteigernd

[+)] Es ist gleichgültig, ob zuerst ein Azulenderivat oder ein Naphthalinderivat entsteht, da aus beiden Verden gebildet werden kann (Seite 66).

in bezug auf das entstehende Photodimere. Im zweiten Schritt der zum Verden führenden intramolekularen Photocycloaddition der verbliebenen zwei Dreifachbindungen wirkt dagegen eine Konzentrationserniedrigung ausbeuteerhöhend. Auf Grund einfacher Überlegungen ergibt sich, daß der zweite Schritt wesentlich mehr von der Konzentration abhängig ist als der erste, so daß trotz gegenläufiger Effekte eine Konzentrationserniedrigung an gelöstem o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol zu einer größeren Ausbeute an Verden führt.

Ebenfalls interessant ist die Abhängigkeit der Ausbeute an Verden von der bei Belichtung des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols herrschenden Temperatur. Die Ausbeute an Verden (in C_6H_{12}) beträgt bei Zimmertemperatur 3%. Führt man die Belichtung bei -40 bis -60°C durch, so steigt die Ausbeute an Verden auf 10%. Dies ist insofern bemerkenswert, als Photoreaktionen im allgemeinen nicht durch Veränderung der Temperatur beeinflußt werden können [+].

Die für ein Molekül notwendige Anregungsenergie - soll es eine Photoreaktion eingehen - liegt in der Größenordnung von 100 Kcal/Mol. Die durch Temperaturänderung beeinflußbare Energiezufuhr liegt dagegen nur in der Größenordnung von einigen wenigen Kcal/Mol. Aus diesem Grund wird auch im vorliegenden Fall die Photoreaktion nicht von der Temperatur abhängig sein. Da dennoch eine Temperaturabhängigkeit besteht, muß angenommen werden, daß bei Belichtung des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols zunächst ein instabiler Zwischenzustand gebildet wird (eigentliche Photoreaktion), der sich dann in einer nachfolgenden Dunkelreaktion zum Verden stabilisiert. Die Lebensdauer dieses instabilen Zwischenzustandes (eventuell ein Cyclobutadien) könnte nun bei tiefen Temperaturen so vergrößert sein, daß eine bevorzugtere Bildung des Verdens als bei Normaltemperatur erfolgt. Das Resultat wäre dann eine bessere Ausbeute an Verden, wie es das Experiment tatsächlich zeigt.

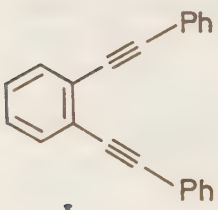
[+] z.B. führt die Belichtung von Stilben ganz unabhängig von der Temperatur zum selben Ergebnis.

Um die Ausbeute an Verden weiter zu steigern, wurde versucht, ob die Photoreaktion des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols sensibilisiert werden kann. Aus diesem Grunde wurde das o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol im Beisein von Benzophenon belichtet. Dabei entsteht kein Verden; auch dann nicht, wenn nur die Benzophenon sensibilisierende Linie von 366 mμ eingestrahlt wird. Da mit Benzophenon in der Regel nur Photoreaktionen sensibilisiert werden, die über einen angeregten Triplettzustand verlaufen, kann angenommen werden, daß die Bildung des Verdens über einen angeregten Singulettzustand verläuft. Im vorliegenden Fall wirkt das Benzophenon als Quencher.

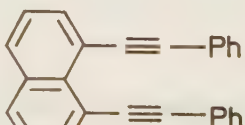
VII. Die Photochemie des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols in Zusammenhang mit weiterreichenden Untersuchungen

Die Photochemie des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols war der Anlaß dazu, die Untersuchungen auch auf Bis-acetylen-Verbindungen auszudehnen, deren Dreifachbindungen anders als wie im o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol räumlich zueinander angeordnet sind. Dabei schien es interessant, nicht nur das photochemische Verhalten, sondern auch das komplexchemische und das thermische Verhalten in Abhängigkeit von der gegenseitigen Lage der Dreifachbindungen zu studieren (9).

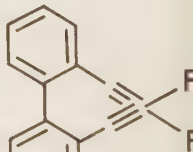
Als Modellsubstanzen wurden folgende Verbindungen gewählt: Das uns schon bekannte o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol (I), dessen Dreifachbindungen einen Winkel von 60° einschließen, das 1,8-Bis-(phenyläthinyl)-naphthalin (II), dessen Dreifachbindungen parallel zueinander angeordnet sind sowie das o,o'-Bis-(phenyläthinyl)-biphenyl (III), dessen Dreifachbindungen gekreuzt übereinander liegen können.



I



II

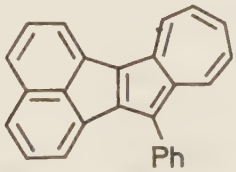


III

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen, die im Zusammenhang gesehen einen wesentlichen Einblick in das reaktive Verhalten von Bis-acetylen-Verbindungen in Abhängigkeit von der gegenseitigen Lage der Dreifachbindungen vermitteln, sollen im folgenden kurz diskutiert werden.

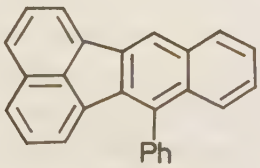
1. Photochemisches Verhalten

Bei Belichtung von o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol (I) entsteht in intermolekularer Reaktion das Verden. Es findet also Photodimerisation statt. Im Gegensatz dazu konkurrieren bei der Belichtung von 1,8-Bis-(phenyläthinyl)-naphthalin (II) inter- und intra-molekulare Reaktion in Abhängigkeit von der Konzentration. In 10^{-2} molarer Lösung findet hauptsächlich intermolekulare Reaktion statt. Dabei entstehen farbige Dimere noch unbekannter Struktur. In 10^{-3} molarer Lösung findet dagegen fast ausschließlich intramolekulare Reaktion statt, wobei ein grünes Isomeres entsteht, dem die Struktur eines 6-Phenyl-acenaphthyleno-1,2-a-azulens (IV) zukommt.



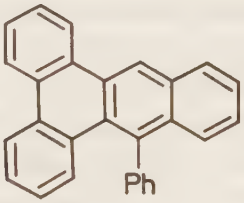
IV

Daneben entsteht in geringer Menge auch noch 10-Phenyl-11,12-benzfluoranthen (V).



V

Die Belichtung von o,o'-Bis-(phenyläthinyl)-biphenyl (III) führt, unabhängig von der Konzentration, nur zu monomeren Verbindungen, von denen das Hauptprodukt das 9-Phenyl-1,2,3,4-dibenzanthracen (VI) darstellt.

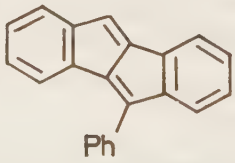


VI

Führt man die Belichtung bei -40°C durch, so entsteht zusätzlich ein blaues, monomeres Azulenderivat.

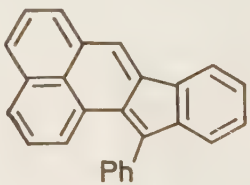
2. Komplexchemisches Verhalten

Die drei Bis-acetylene I, II und III bilden mit $PtCl_4$ Komplexe, die jedoch nicht isoliert werden können und schnell zerfallen. Dabei entsteht aus o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol (I) das Monophenyldibenzopentalen (VII).



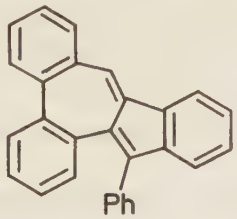
VII

Aus 1,8-Bis-(phenyläthinyl)-naphthalin (II) wird das Monophenyl-indenoperinaphthen (VIII) gebildet.



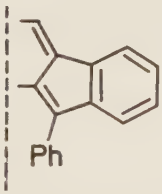
VIII

Aus o, o'-Bis-(phenyläthinyl)-biphenyl schließlich entsteht das 1-Phenyl-2, 3; 5, 6; 7, 8-tribenzazulen (IX).



IX

Die Verbindungen VII, VIII und IX enthalten folgendes gemeinsame Strukturelement:



Die drei Bis-acetylene zeigen also, unabhängig von der gegenseitigen Lage der Dreifachbindungen, gegenüber $PtCl_4$ prinzipiell gleiches Reaktionsverhalten. Die Größe des an den Fünfring ankondensierten Ringes hängt von der Anzahl der in der Ausgangsverbindung zwischen den Acetylengruppen liegenden C-Atome ab.

Zwei C-Atome bei I ergeben einen Fünfring (VII),
drei C-Atome bei II einen Sechsring (VIII) und
vier C-Atome bei III einen Siebenring (IX).

3. Thermisches Verhalten

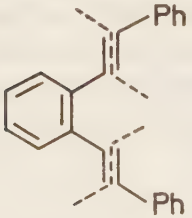
Das o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol (I) bleibt auch bei längerem Erhitzen in siedendem Benzol oder Dimethylformamid unverändert. Dagegen entsteht schon bei der Darstellung von 1, 8-Bis-(phenyläthinyl)-naphthalin (II) aus der Tetrachlor-Verbindung des 1, 8-Distyryl-naphthalins mittels K-tert.-butylat in siedendem THF das auch photochemisch zu erhaltende 10-Phenyl-11, 12-benzfluoranthen (V). o, o'-Bis-(phenyläthinyl)-biphenyl geht durch thermische Behandlung in das ebenfalls auch photochemisch zu erhaltende 9-Phenyl-1, 2, 3, 4-dibenzanthracen (VI) über.

4. Diskussion der Ergebnisse

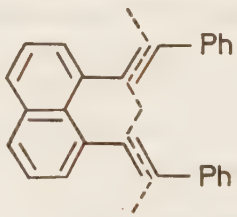
Die Ergebnisse zeigen, daß die thermischen wie die photochemischen Reaktionen von I, II und III stark von der gegenseitigen Lage der Dreifachbindungen abhängen. Für keine der drei Modellsubstanzen werden thermisch gebildete Dimere nachgewiesen. I verhält sich thermostabil, während bei II und III intramolekulare Wechselwirkungen eintreten.

Einen noch größeren Einfluß hat die Geometrie der Bis-acetylene auf ihr photochemisches Verhalten. Abgesehen von den Polymeren liefert o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol (I) nur ein Dimeres (Verden). 1,8-Bis-(phenyläthinyl)-naphthalin (II) liefert, je nach der Konzentration, Dimere oder Monomere und o,o'-Bis-(phenyläthinyl)-biphenyl (III) schließlich nur noch Monomere.

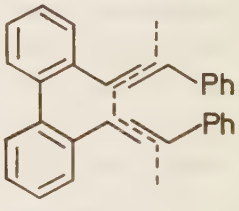
Nimmt man mit C.K.INGOLD (17) für das angeregte Acetylen eine äthylenartige Konfiguration an, so lassen sich für die drei Bis-acetylene I - III folgende angeregte Zustände formulieren:



(I)*



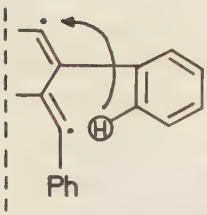
(II)*



(III)*

Aus den skizzierten Strukturen ist ersichtlich, daß die Tendenz zu intramolekularen Reaktionen von III über II zu I hin abnehmen sollte; dies wird durch die Befunde bestätigt.

Bei der Umsetzung von I, II und III mit $PtCl_4$ scheint dagegen die Geometrie der Bis-acetylene in bezug auf den Reaktionsablauf keine so wesentliche Rolle zu spielen wie bei der Photochemie und den thermischen Reaktionen. Offenbar werden durch den Einfluß des Schwermetallions die Dreifachbindungen derart fixiert, daß sich I, II und III analog verhalten. Die Bildung der bei der Umsetzung mit $PtCl_4$ entstehenden Verbindungen VII, VIII und IX läßt sich über folgenden Zwischenzustand erklären:



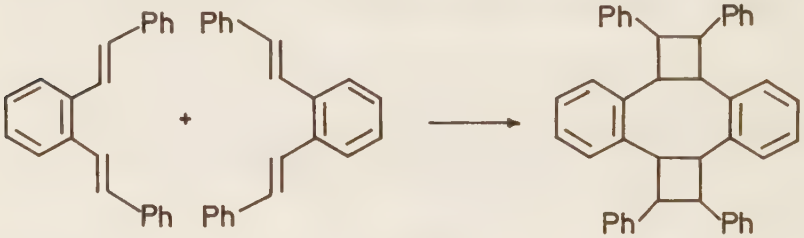
Die Stabilisierung kann durch 1,4-Wasserstoff-Verschiebung erfolgen, wobei für alle drei Bis-acetylene ein jeweils gleiches Strukturelement (Seite 93) ausgebildet wird. Die Verschiedenheit der Verbindungen VII, VIII und IX kommt lediglich durch die unterschiedliche Anzahl der zwischen den Dreifachbindungen liegenden C-Atome zustande.

Ein vergleichbares systematisches Verhalten kann man auch bei der Umsetzung von I, II und III mit HBr feststellen. Durch Absättigung der freien Valenzen in obigem Zwischenzustand entstehen dabei die entsprechenden Fulven-, Perinaphthen- bzw. Heptafulven-Derivate (57) (9).

VIII. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Photochemie des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols und verwandter o-Bis-äthinylbenzole. Die Synthesen der o-Bis-äthinylbenzole und der dazu notwendigen Ausgangsverbindungen werden beschrieben. Soweit diese Verbindungen unbekannt sind, wird eine Strukturermittlung durchgeführt. Um Einblick in das prinzipielle Verhalten der o-Bis-äthinylbenzole bei Belichtung zu gewinnen, wird als erstes die Photochemie des o-Distyrylbenzols behandelt.

o-Distyrylbenzol (I), das Ausgangsprodukt des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols, geht bei Bestrahlung zweifache Photocycloaddition ein und bildet das Bis-cyclobutan-Derivat (II).



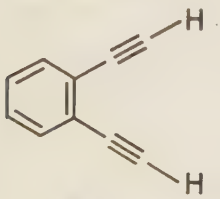
I II

Da das o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol im angeregten Zustand sowohl elektronisch als auch sterisch dem o-Distyrylbenzol entspricht (17), sollte man von ihm bei Belichtung gleiches prinzipielles Verhalten, also zweifache Photocycloaddition, erwarten. Dies ist tatsächlich der Fall. Darüberhinaus liefert die Photodimerisation des o-Distyrylbenzols (I), da, wie gezeigt werden konnte, (I) nur in der trans-trans-Form vorliegt, einen zusätzlichen Beweis (18) dafür, daß die Photocycloaddition von Olefinen aus dem trans-Zustand heraus erfolgt.

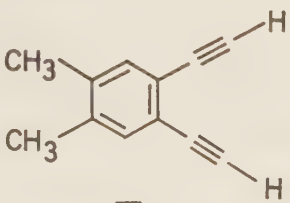
Die Belichtung des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols liefert erwartungsgemäß ein Photodimeres. Da das o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol bei Photocycloaddition in ein Cyclobutadiensystem übergeht, welches sich wegen seiner großen Instabilität nachträglich umwandelt, so bleibt im Gegensatz zum o-Distyrylbenzol die Reaktion nicht auf der Stufe des Vierring-Derivates stehen. Als Endprodukt bildet sich ein in seiner Struktur neuer, dunkelgrüner Kohlenwasserstoff ($C_{44}H_{28}$), Verden genannt.

Versuche zur Strukturermittlung mit den üblichen chemischen und physikalischen Methoden ergeben zunächst, daß es sich beim Verden um eine geschlossene, cyclisch konjugierte Verbindung handelt, die als wesentlichen Baustein ein Azulensystem enthält. Bei der Oxydation des Verdens mit Kaliumpermanganat in Eisessig tritt eine neue, bei Azulenen bisher unbekannte Isomerisierung auf, die auch auf das 1,2,3-Triphenylazulen übertragen werden kann. Die Ausbeute an Isomerisierungsprodukt kann wesentlich gesteigert werden, wenn man statt Kaliumpermanganat aktives Mangandioxid einsetzt, woraus hervorgeht, daß sehr wahrscheinlich der Braunstein für die Isomerisierung verantwortlich zu machen ist. Die Isomerisierungsprodukte sind gelbliche, nicht sehr stabile Verbindungen, die Fulvencharakter besitzen.

Die Photochemie des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols kann ohne weiteres auf andere o-Bis-äthinylbenzole übertragen werden. Besonders wichtig im Hinblick auf die Struktur des Verdens ist die Tatsache, daß auch die Belichtung von o-Bis-äthinylbenzol (III) und 4,5-Dimethyl-1,2-bis-äthinylbenzol (IV), analog zu der Belichtung des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols, zu photodimeren Azulensystemen führt.

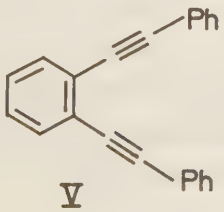


III



IV

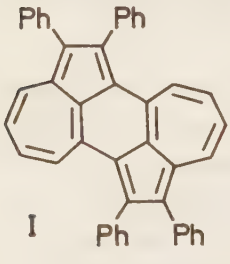
Damit ist nämlich der Beweis erbracht, daß die Phenylgruppen des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols (V) nicht an der Photoreaktion teilnehmen.

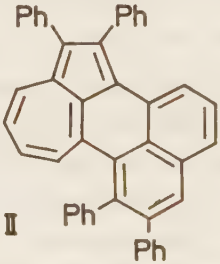


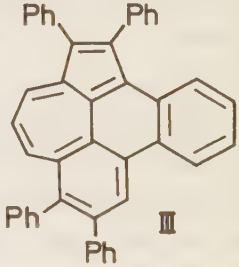
V

Daraus folgt, daß sich die vier Phenylgruppen des Verdens als Substituenten an der Peripherie des Moleküls befinden müssen. Das aus (III) entstehende Photodimere stellt somit den unsubstituierten Grundkörper des Verdens dar.

Mit Hilfe des Gesetzes der minimalen Bindungszahl kann gezeigt werden, daß das Verden-Grundgerüst aus fünf aneinander kondensierten Ringen mit insgesamt zehn Doppelbindungen besteht. In Zusammenhang damit können auf Grund von Überlegungen zur Entstehungsweise des Verdens, die zwanglos über intermediär auftretende Cyclobutadiensysteme erklärt werden kann (5), für das Verden die drei möglichen Strukturen (I, II, III) aufgestellt werden.



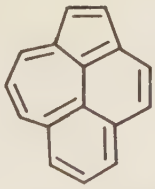




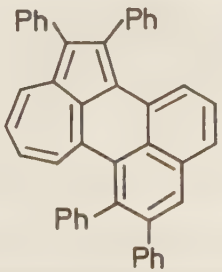
Dipolmomentmessungen ergaben für das Verden ein Dipolmoment von 1, 3 Debye. Damit kann die symmetrische Struktur (I), die kein Dipolmoment besitzen kann, einwandfrei ausgeschlossen werden. Dieses Ergebnis kann durch das ESR-Spektrum des Verden-Anionenradikals untermauert werden.

Um zwischen den beiden verbleibenden Strukturen II und III zu entscheiden bzw. die Richtigkeit einer dieser Strukturen beweisen zu können, werden die quantenmechanische Berechnung der Elektronenspektren des Grundsystems von II und III sowie die Messung des Diamagnetismus vom Verden als Hilfsmittel zur Strukturaufklärung herangezogen. Die quantenmechanischen Rechnungen zeigen, daß nur das für die Struktur II theoretisch berechnete Elektronenspektrum mit dem experimentell gemessenen Spektrum des Verden-Grundkörpers in Einklang gebracht werden kann. Dies spricht gegen die Struktur III und für die Struktur II.

Die nicht phenylierte Struktur III unterscheidet sich vom Cyclohepta-(k, l, m)-benz-(e)-inden (70)



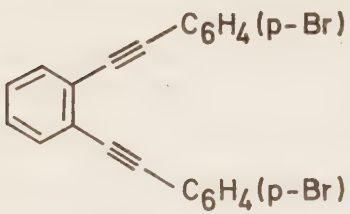
lediglich durch die Ankondensation eines weiteren aromatischen Sechsringes. Der Verden-Grundkörper und das Cyclohepta-(k, l, m)-benz-(e)-inden müßten also, bei Richtigkeit der Struktur III, ähnliche Elektronenspektren haben. Durch Vergleich der beiden UV-Spektren wird gezeigt, daß keine Übereinstimmung vorhanden ist und somit die Struktur III mit Sicherheit nicht zutrifft. Dagegen wird die Struktur II auf Grund von Messungen des Diamagnetismus des Verdens zu einem hohen Grad wahrscheinlich gemacht. Da die Struktur II dem Perylen isomer ist, andererseits Azulen und Naphthalin, wie gezeigt wird, den nahezu gleichen Diamagnetismus besitzen, so muß dem Verden, bei Richtigkeit der Struktur II, der gleiche Diamagnetismus zukommen wie dem isomeren Tetraphenylperylen. Die Messungen zeigen, daß dies tatsächlich der Fall ist. Somit kommt dem Verden als wahrscheinlichste Struktur die Struktur eines 5, 6, 11, 12-Tetraphenyl-azuleno-3, 3a, 4-a, b-phenalens zu, die auch mit allen anderen experimentellen Daten in Einklang gebracht werden kann.

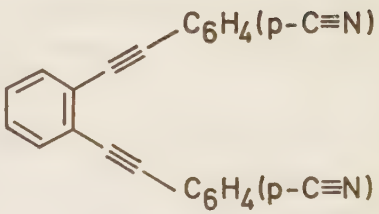


Verden

Der Strukturaufklärung des Verdens schließen sich einige allgemeine Betrachtungen zur Photochemie der o-Bis-äthinylbenzole an. Auf Grund der Ergebnisse bei der Belichtung des 1, 2-Bis-(4-brom-phenyläthinyl)-

benzols und des 1,2-Bis-(4-cyano-phenyläthinyl)-benzols





kann gezeigt werden, daß die Reaktivität der Dreifachbindungen durch Substituenten beeinflußbar ist. Es wird festgestellt, daß Brom als "elektronenschiebender" Substituent die Reaktivität der Dreifachbindungen herabsetzt, dagegen die Cyanogruppe als "elektronensaugender" Substituent die Reaktivität der Dreifachbindungen erhöht. Ferner erfährt die Abhängigkeit der Ausbeute an Verden vom Lösungsmittel, von der Konzentration an o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol und von der Temperatur an Hand einfacher Überlegungen eine Erklärung.

Abschließend wird gezeigt, wie die Photochemie des o-Bis-(phenyläthinyl)-benzols Ausgangspunkt wurde für weiterreichende Untersuchungen. Besondere Bedeutung wird dabei dem reaktiven Verhalten von Bis-acetylenen in Abhängigkeit von der gegenseitigen Lage der Dreifachbindungen zugemessen. An Hand des thermischen, des photochemischen, des komplexchemischen Verhaltens sowie des Verhaltens gegenüber HBr- und Br_2-Addition von o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol, 1,8-Bis-(phenyläthinyl)-naphthalin und o,o'-Bis-(phenyläthinyl)-biphenyl werden Zusammenhänge aufgezeigt, die einen relativ großen Einblick in das reaktive Verhalten von o-Bis-acetylen-Verbindungen ermöglichen.

Erst der Zusammenhang ist es, der den Überblick und den Einblick vermittelt. Um den Zusammenhang zu gewinnen, müssen viele Einzelheiten erarbeitet und viele Bausteine aufeinandergesetzt werden. Nichts anderes soll die vorliegende Arbeit darstellen:

Ein kleiner Baustein unter vielen.

C. EXPERIMENTELLER TEIL

I. Allgemeines

Die in dieser Arbeit angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Sie wurden in einem elektrisch beheizten Büchi-Schmelzpunktapparat mit geeichtem Thermometer bestimmt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und gereinigt. Die für die magnetischen Messungen und für die Aufnahme der ESR-Spektren benötigten Lösungsmittel wurden unter Reinst-Stickstoff destilliert.

Die Molekulargewichte wurden nach Beckmann bzw. Rast, meist jedoch massenspektroskopisch, bestimmt.

Die Elementaranalysen wurden zum Teil von der Firma Ilse Beetz, Kronach/Ofr., zum Teil am hiesigen Institut ausgeführt. Wo eine Elementaranalyse wegen Substanzmangel nicht möglich war, wurde die genaue Summenformel durch Hochauflösung des Massenspektrums ermittelt, was einer Elementaranalyse gleichkommt. Die Angaben zur Ausbeute betreffen immer die bis zur Schmelzpunktkonstanz gereinigten Produkte. Die Rohausbeuten liegen in allen Fällen wesentlich höher. Die IR-Spektren wurden in KBr mittels eines Perkin-Elmer-Spektralphotometers Modell 221 aufgenommen.

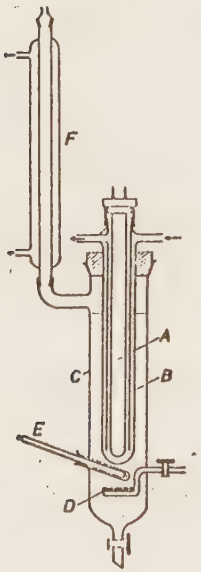
Die NMR-Spektren wurden in $CDCl_3$ aufgenommen. Als Gerät stand ein Varian A 60 zur Verfügung.

Die Verden-Anionenradikale wurden mit metallischem Na in Dimethoxyäthan erzeugt und mit einem ESR-Spektrometer (100 KHz) der Firma Varian gemessen.

Für die massenspektroskopischen Untersuchungen diente das doppelfokussierte Spektrometer MS 9 der Firma AEI.

Die UV-Spektren wurden von Hand mit einem Zeiss-Spektralphotometer PMQ 2 aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde in den meisten Fällen C_2H_5OH (Uvasol) verwendet.

Die Belichtung des o-Distyryl-benzols und der o-Bis-äthinylbenzole wurde unter Reinst-Stickstoff in der nachstehend abgebildeten Apparatur vorgenommen. Als Lichtquelle diente der Quecksilber-Hochdruckbrenner S 81 der Quarzlampen-Gesellschaft Heraeus, Hanau/Main, mit Quarzmantelkühler.



A Tauchlampe
B Kühlmantel
C Belichtungsgefäß
D Fritte
E Thermometer
F Rückflußkühler

Abb. 39 Belichtungsapparatur

II. Darstellung der Ausgangsprodukte und Durchführung der Belichtungsversuche

1. Darstellung von o-Xylylen-diphosphonsäuretetraäthylester (28)

183 g (1, 1 Mol) Triäthylphosphit erwärmt man auf 130-140°C und tropft eine gesättigte Lösung von 132 g (0, 5 Mol) o-Xylylendibromid in trockenem Xylol zu. Zuerst wird das entstehende Äthylbromid, danach das Xylol über eine kurze Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wird 60 Min. auf 180°C erhitzt und anschließend im Vakuum rektifiziert. Bei 0, 1 Torr gehen zwischen 167-170°C 172 g o-Xylylen-diphosphonsäuretetraäthylester als leicht gelbliches, dickes Öl über, das nach einiger Zeit zu einer kristallinen Masse erstarrt.

Ausbeute: 172 g = 91%

Fp. : 49°C

2. Darstellung von o-Distyrylbenzol (o-Styrylstilben)

Man löst 37, 8 g (0, 1 Mol) o-Xylylen-diphosphonsäuretetraäthylester und 22, 3 g (0, 21 Mol) Benzaldehyd in 60 ml Dimethylformamid. Dazu gibt man bei 50-60°C nach und nach 40 g (0, 22 Mol) einer 30-proz. Natriummethylatlösung. Unter Erwärmung kristallisiert das o-Distyrylbenzol zum Teil aus. Man gibt nach zwei Stunden 500 ml Wasser zu, neutralisiert mit Eisessig, saugt ab und wäscht zuerst 4-5 mal mit Wasser, dann mit wenig Methanol nach. Durch Umkristallisieren aus Äthanol gewinnt man das o-Distyrylbenzol in Form schöner, farbloser Nadeln.

Ausbeute: 19, 5 g = 69%

Fp. : 117°C

MG. : 282 (massenspektroskopisch)

Analyse : Ber. C 93, 57% H 6, 43%

Gef. C 93, 58% H 6, 53%

3. Belichtung von o-Distyrylbenzol

Man löst 15 g (0, 053 Mol) o-Distyrylbenzol in 150 ml reinem Benzol und bringt die Lösung in die Belichtungsapparatur ein. Nach Sättigung der Lösung mit Reinst-Stickstoff wird der Brenner (S 81) eingeschaltet. Während der Belichtung wird weiter mit Reinst-Stickstoff begast. Die Belich-

tungsdauer beträgt 8 Stunden, die Temperatur 20°C. Danach wird die Lösung abgelassen und das Benzol am Rotationsverdampfer entfernt. Das photodimere o-Distyrylbenzol hinterbleibt als feste, leicht gelbliche amorphe Masse. Nach der Umkristallisation aus Benzol/Petroläther (Fraktion 50-70°C) fällt das Photodimere in Form farbloser Plättchen an.

Ausbeute: 13,5 g = 90%
Fp. : 60-72°C
MG. : 536 (nach Beckmann)
MG. : 564 (massenspektroskopisch)
Analyse : Ber. C 93,57% H 6,43%
Gef. C 93,79% H 6,3 %

4. Thermische Zersetzung des photodimeren o-Distyrylbenzols

1 g (0,0018 Mol) photodimeres o-Distyrylbenzol wird in eine Sublimationsapparatur eingebracht und Ölvakuum (10^{-2} Torr) angelegt. Danach wird im Ölbad auf 200°C erhitzt. Nach und nach setzen sich am Kühlfinger der Apparatur Kristalle von o-Distyrylbenzol ab. Nach drei Stunden ist die Spaltung des Photodimeren in o-Distyrylbenzol quantitativ vollzogen. Das so erhaltene o-Distyrylbenzol ist in allen seinen Eigenschaften völlig identisch mit dem nach Vorschrift 2 dargestellten Diolefin.

5. Darstellung von Tetrabrom-o-styrylstilben

Man löst 28,2 g (0,1 Mol) o-Distyrylbenzol in 100 ml Chloroform und läßt bei Zimmertemperatur unter Rühren 32 g (0,2 Mol) Brom in 100 ml Chloroform zutropfen. Das Brom wird anfangs schnell entfärbt. Nach Zugabe von 16 g Brom wird dieses nur noch langsam aufgenommen; gegen Ende der Reaktion bleibt die Bromfarbe bestehen. Man läßt 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und zieht danach das Chloroform am Rotationsverdampfer ab. Das hinterbleibende Tetrabrom-o-styrylstilben wird aus Xylol umkristallisiert (farblose Kristalle).

Ausbeute: 33,2 g = 55,1%
Fp. : 174°C
MG. : 602 (massenspektroskopisch)
Analyse : Ber. C 43,85% H 3,0 % Br 53,15%
Gef. C 43,98% H 3,12% Br 53,18%

6. Darstellung von o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol

60,2 g (0,1 Mol) Tetrabrom-o-styrylstilben werden in 400 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst und bei Zimmertemperatur unter Rühren und unter Ausschluß von Licht 450 ml (0,45 Mol) einer 1m K.-tert.-butylat-Lösung in tert.-Butanol zugetropft. Nach erfolgtem Zutropfen wird noch sechs Stunden weitergerührt und über Nacht stehen gelassen. Anschließend gießt man in 2 000 ml Wasser, neutralisiert mit 2n Schwefelsäure und extrahiert dreimal mit 200 ml Äther. Die vereinigten Ätherauszüge werden sechsmal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Trocknen wird der Äther am Rotationsverdampfer abgezogen, wobei das o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol als leicht gelbliches Öl hinterbleibt. Man überschichtet mit Petroläther (Frakt. 50-70°C), worauf das o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol innerhalb 12 Stunden im Kühlschrank auskristallisiert. Durch sechsmalige Umkristallisation aus Petroläther (Fraktion 50-70°C) erhält man das o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol in der für Belichtungszwecke nötigen Reinheit. Das o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol kristallisiert in farblosen, verfilzten Nadeln.

Ausbeute: 16,2 g = 58,3%
Fp. : 52°C
MG. : 278 (massenspektroskopisch)
Analyse: Ber. C 94,96% H 5,04%
Gef. C 94,85% H 5,04%

7. Belichtung von o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol
Darstellung von Verden

Man löst 2,25 g (0,0081 Mol) o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol in 150 ml reinem, trockenem Cyclohexan, bringt die Lösung in die Apparatur (Seite 102) ein und belichtet in der unter 3. beschriebenen Weise. Die Belichtungsdauer beträgt acht Stunden, die Temperatur bei der Belichtung ca. 20°C. Die anfangs farblose Lösung wird nach 15 Minuten kräftig grün. Mit zunehmender Belichtungsdauer wechselt die Farbe über braungrün nach braun (Polymere). Nach beendeter Belichtung wird das Cyclohexan

am Rotationsverdampfer abgezogen. Es hinterbleibt ein dunkelbraunes Öl. Das Öl wird in 10 ml eines Gemisches von Petroläther 50-70°C (100 Teile), Benzol (10 Teile), Chloroform (5 Teile) aufgenommen und auf eine Aluminiumoxid-Säule (Akt. 3, neutral) aufgebracht. Dasselbe Lösungsmittel-Gemisch dient auch zum Eluieren. Als erste, farblose Fraktion kann nicht umgesetztes Ausgangsprodukt eluiert werden. Darauf folgt die grüne Verden-Fraktion. Am Säulenkopf hinterbleiben braune Polymere, die nicht eluiert werden können. Da sich die Ausgangsverbindung vom Verden schlecht abtrennt, wird die Chromatographie noch zweimal wiederholt. Auch jetzt enthält das Verden noch Ausgangsprodukt und muß der präparativen Dünnschichtchromatographie an Kieselgel unterworfen werden. Nach dreimaliger Dünnschichtchromatographie mit obigem Lösungsmittelgemisch als Laufmittel kann das Verden in reiner Form erhalten werden. Insgesamt sieht die Produktverteilung wie folgt aus:

Ausgangsverbindung: 1,73 g = 77%

Verden : 67,5 mg = 3%

Der Rest - 20% - besteht aus Polymeren.

Aus Äther/Methanol oder Chloroform/Äthanol kristallisiert das Verden in schuppenartigen Plättchen.

Ausbeute (Verden): 67,5 mg = 3%

Fp. : 82°C

MG. : 510 (nach Rast)

MG. : 558 (nach Beckmann)

MG. : 556 (massenspektroskopisch)

Analyse : Ber. C 94,96% H 5,04%

Gef. C 94,44% H 5,16%

Belichtet man eine Lösung von 0,225 g o-Bis-(phenyläthinyl)-benzol, verdünnt also um ein Zehnfaches, so beträgt die Ausbeute an Verden 5%. Bei Belichtung in Methylcyclohexan bei -60°C steigert sich die Ausbeute an Verden auf 10%. Dazu wird der Quarzkühler der Lampe an einen Kryostaten angeschlossen.

Die Ausbeuten an Verden bei Belichtung in anderen Lösungsmitteln sind nachfolgend aufgeführt:

Lösungsmittel:	Ausbeute an Verden:
CCl_4	---
Benzol	0,2 %
Methanol	1 %
Diäthyläther	1,8 %

8. Darstellung von Deuteroverden

Zur Darstellung des zwanzigfach deuterierten Verdens (Deuteroverden) wird der o-Xylylendiphosphonsäuretetraäthylester - nach der Vorschrift unter 2 - statt mit Benzaldehyd mit pentadeutero-Benzaldehyd kondensiert. In allen anderen Stufen verläuft die Synthese des Deuteroverdens analog der Verdendarstellung. Die Ausbeuten und Schmelzpunkte der einzelnen Stufen sind dieselben wie bei der Synthese des Verdens. Der Deuteriumgehalt bleibt über alle Stufen voll erhalten, was mittels NMR- und Massen-Spektroskopie nachgewiesen werden kann.
MG. (Deuteroverden): 576 (massenspektroskopisch)

9. Darstellung des Quenchers

a) Halbbromierung des o-Distyrylbenzols

28,2 g (0,1 Mol) o-Distyrylbenzol werden in 100 ml Chloroform gelöst. Dazu läßt man unter Rühren bei Zimmertemperatur 16 g (0,1 Mol) Brom, in 100 ml Chloroform, zutropfen. Das Brom wird schnell entfärbt. Anschließend wird das Chloroform am Rotationsverdampfer abgezogen. Das hinterbleibende Dibromid wird aus Xylol umkristallisiert (farblose derbe Kristalle).
Ausbeute: 29,2 g = 66%
Fp. : 172°C
MG. : 442 (massenspektroskopisch)
Analyse : Ber. C 59,9 % H 4,07% Br 36,1%
Gef. C 60,02% H 4,05% Br 36 %

b) Darstellung von o-Phenyläthinyl-stilben (Quencher)

20 g (0,045 Mol) des unter 9.a) beschriebenen Dibromids werden in 100 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst und bei Zimmertemperatur

unter Rühren mit 135 ml einer 1 m K.-tert.-butylat-Lösung (50% Überschuß) in tert.-Butanol versetzt. Man läßt über Nacht stehen und arbeitet wie folgt auf:

Das Reaktionsgemisch wird mit 500 ml Wasser versetzt und mit 2 n Schwefelsäure neutralisiert. Anschließend wird mit Äther extrahiert und die ätherische Phase sechsmal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird der Äther abgezogen und das zurückbleibende Produkt aus Äthanol umkristallisiert. Das En-In kristallisiert in langen, weißen Nadeln.

Ausbeute: 7,9 g = 64,3%
Fp. : 102°C
MG. : 280 (massenspektroskopisch)
Analyse : Ber. C 94,3 % H 5,7 %
Gef. C 94,32% H 5,72%

10. Isomerisierung des Verdens

55,6 mg (10^{-4} Mol) Verden werden mit 15 ml Eisessig und 60 mg frisch gefälltem Braunstein versetzt und 16 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Danach gießt man in Wasser, reduziert noch vorhandenen Braunstein mit Natriumbisulfit, extrahiert mit Äther und wäscht den Ätherauszug mehrmals mit Wasser. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Äthers wird der Rückstand auf der Dünnschicht (Kieselgel) chromatographiert. Man gewinnt so 27,8 mg eines gelben, zum Verden isomeren Kohlenwasserstoffes.

Ausbeute: 27,8 mg = 50%
Fp. : 72°C
MG. : 556 (massenspektroskopisch)
Analyse : Ber. C 94,96% H 5,04%
Gef. C 94,90% H 5,03%

Bei der Oxydation des Verdens mit Kaliumpermanganat in Eisessig erniedrigt sich die Ausbeute an isomerem Kohlenwasserstoff auf 25%. Es treten aber zusätzlich 20% Benzoesäure auf.

11. Isomerisierung des Verdengrundkörpers und des 1,2,3-Triphenylazulens

10 mg Verdengrundkörper bzw. 50 mg 1,2,3-Triphenylazulen (71) werden in der unter 10. beschriebenen Weise umgesetzt und aufgearbeitet. Dabei können in beiden Fällen zur Ausgangsverbindung isomere Kohlenwasserstoffe isoliert werden. Beide Verbindungen sind gelb und sehr instabil. Zum größten Teil entstehen bei der Umsetzung Polymere.

Ausbeute: (Iso-Verdengrundkörper) 2 mg = 20%
MG. : 252 (massenspektroskopisch)
Ausbeute: (Iso-Triphenylazulen) 1,5 mg = 3%
MG. : 356 (massenspektroskopisch)

Von beiden Verbindungen konnten wegen ihrer großen Instabilität und wegen Substanzmangels keine Elementaranalyse ausgeführt werden. Die spektroskopischen Untersuchungen beweisen aber eindeutig, daß es sich um isomere Kohlenwasserstoffe handelt.

12. Darstellung von $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$-Tetrabrom-o-diäthylbenzol

200 g (1,49 Mol) o-Diäthylbenzol werden auf 130-140°C erhitzt und unter Belichten mit einer 200 Watt Glühbirne mit 1000 g (6,25 Mol) Brom versetzt. Unter starker Bromwasserstoffabspaltung wird das Brom entfärbt, welches gegen Ende langsam zugegeben werden muß. Nach beendeter Bromzugabe wird noch 30 Minuten weiter erhitzt. Hierauf wird, um gelösten Bromwasserstoff zu vertreiben, 20 Minuten lang Reinstickstoff durch die Apparatur geblasen. Die noch heiße Schmelze wird in eine Porzellanschale gegossen, worin sie nach einiger Zeit erstarrt. Das Tetrabromid wird aus Äthanol umkristallisiert.

Dieselbe Verbindung erhält man in gleicher Ausbeute, wenn man o-Diäthylbenzol mit N-Bromsuccinimid bromiert.

Ausbeute: 473 g = 70%
Fp. : 74°C
MG. : 450 (massenspektroskopisch)
Analyse : Ber. C 26,67% H 2,22% Br 71,2 %
Gef. C 26,68% H 2,21% Br 71,18%

13. Darstellung von o-Diäthinylbenzol

225 g (0,5 Mol) des $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$-Tetrabrom-o-diäthylbenzols werden in 200 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst und bei 100°C unter Rühren mit 2 600 ml einer 1 m K.-tert.-butylat-Lösung in tert.-Butanol versetzt. Man läßt über Nacht stehen und arbeitet wie folgt auf:

Je 500 ml des Reaktionsgemisches werden mit 100 ml 2 n Schwefelsäure und 900 ml Wasser versetzt. Danach wird mit 200 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge werden fünfmal mit je 500 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird der Äther abgezogen und das hinterbleibende Öl an Al_2O_3 (Akt. 2) chromatographiert. Um das o-Diäthinylbenzol rein zu erhalten, muß anschließend noch zweimal über eine Kieselgelsäule chromatographiert werden. Das o-Diäthinylbenzol ist ein instabiles Öl, welches selbst im Tiefkühlfach und im Dunklen polymerisiert.

Ausbeute: 41,5 g = 66,5%

Fp. : ca. -8°C Kp.: ca. 170°C (nach Emich)

MG. : 126 (massenspektroskopisch)

Analyse : Ber. C 95,21% H 4,79%

Gef. C 89,8 % H 5,84%

14. Belichtung von o-Diäthinylbenzol und 4,5-Dimethyl-1,2-diäthinylbenzol

a) Darstellung des Verdengrundkörpers

1,5 g ($1,19 \cdot 10^{-2}$ Mol) o-Diäthinylbenzol werden in 150 ml Methylcyclohexan gelöst und in die Belichtungsapparatur eingebracht. Es wird vier Stunden lang bei einer Temperatur von -30°C belichtet. Vor und während der Belichtung wird mit Reinst-Stickstoff gespült. Die anfangs farblose Lösung wird nach einiger Zeit grünlich und danach gelbbraun. Nach dem Abziehen des Methylcyclohexans am Rotationsverdampfer wird der Rückstand in Petroläther (Frakt. 50-70°C) aufgenommen, an Al_2O_3 (Akt. 3) chromatographiert und die blaue Fraktion aufgefangen. Die Chromatographie muß, um das Ausgangsprodukt vollkommen abzutrennen, mehr-

mals wiederholt werden. Das Belichtungsprodukt (Grundkörper des Verdens) fällt als blaues, instabiles Öl an. Beim Stehenlassen im Tiefkühlfach zerfällt innerhalb 24 Stunden die Hälfte des Verdengrundkörpers, wobei sich gelbbraune Polymere bilden. Nur in verdünnter Lösung ist die Verbindung (im Dunklen und im Kühlschrank) längere Zeit haltbar. Hauptprodukt bei der Belichtung sind Polymere.

Ausbeute: 15 mg = 1%

MG. : 252 (massenspektroskopisch)

Analyse : Die genaue Summenformel ($C_{20}H_{12}$) wurde durch Hochauflösung des Massenspektrums ermittelt.
(Genauigkeit: 1/10 eines millionsten Massenteils)

b) Darstellung des tetramethylierten Verdengrundkörpers

300 mg 4,5-Dimethyl-1,2-diäthinylbenzol (72) werden in 150 ml Methylcyclohexan gelöst und in der unter 14.a) beschriebenen Weise belichtet und aufgearbeitet. Der vierfach methylierte Verdengrundkörper fällt ebenfalls als blaues Öl an und ist etwas stabiler als der Verdengrundkörper. Hauptprodukt der Belichtung sind wieder Polymere.

Ausbeute: 9 mg = 3%

MG. : 308 (massenspektroskopisch)

Analyse : Die Summenformel $C_{24}H_{20}$ wurde durch Hochauflösung des Massenspektrums bestimmt.

15. Magnetische Messungen

Die diamagnetische Suszeptibilität des Verdens wurde nach der Zylindermethode von GOUY (73) bestimmt. Die Messungen wurden mit Hilfe einer halbautomatisch arbeitenden Magnetwaage (74) durchgeführt. Neben Verden wurden folgende Vergleichssubstanzen gemessen:
Azulen, 1,2,3-Triphenylazulen, Naphthalin, 1,2,3-Triphenylnaphthalin, 11,12-Benzfluoranthen, 10,13-Diphenyl-11,12-benzfluoranthen, Perylen und 1,2-Benzpyren.
Die Substanzen wurden in fester Form, zum Teil aber auch noch zusätzlich in Methylenchlorid, Benzol oder 1-Methyl-naphthalin gemessen (69). Sämtliche Verbindungen wurden säulen- bzw. dünnschicht-chromatographisch gereinigt.

Für Verden ergab sich: $\chi_{Mol} = -343,1 \cdot 10^{-6}$ [cm^3/Mol]

16. Darstellung von 1,2-Bis-(4-brom-phenyläthenyl)-benzol und 1,2-Bis-(4-cyano-phenyläthenyl)-benzol

a) 1,2-Bis-(4-brom-phenyläthenyl)-benzol

18,5 g (0,1 Mol) p-Brombenzaldehyd werden nach Vorschrift 2 umgesetzt und aufgearbeitet. Das Diolefin kristallisiert aus Äthanol in gelblichen Nadeln.

Ausbeute: 13 g = 72,6%

Fp. : 152°C

MG. : 440 (massenspektroskopisch)

Analyse : Ber. C 60,0% H 3,6% Br 36,4%

Gef. C 59,8% H 3,7% Br 36,0%

b) 1,2-Bis-(4-cyano-phenyläthenyl)-benzol

3 g (0,023 Mol) p-Cyanobenzaldehyd werden nach Vorschrift 2 umgesetzt und aufgearbeitet. Das Diolefin kristallisiert aus Aceton in gelblichen, verfilzten Nadeln.

Ausbeute: 600 mg = 15,8%

Fp. : 201°C

MG. : 332 (massenspektroskopisch)

Analyse : Ber. C 86,8% H 4,8% N 8,4 %

Gef. C 87,2% H 4,6% N 8,28%

17. Bromaddition an 1,2-Bis-(4-brom-phenyläthenyl)-benzol und 1,2-Bis-(4-cyano-phenyläthenyl)-benzol

a) Bromaddition an das p-Brom-diolefin

4,4 g (0,01 Mol) des Diolefins werden mit 3,2 g (0,02 Mol) Brom nach Vorschrift 5 umgesetzt und aufgearbeitet. Das Tetrabromid wird aus Xylol umkristallisiert.

Ausbeute: 6,5 g = 85,5%

Fp. : 169-170°C

MG. : 760 (massenspektroskopisch)

Analyse : Ber. Br 63,2%

Gef. Br 63,7%

b) Bromaddition an das p-Cyano-diolefin

1,35 g (0,004 Mol) des Diolefins werden mit 1,3 g Brom nach Vorschrift 5 umgesetzt. Das Tetrabromid wird mit Methanol gewaschen und aus Xylol umkristallisiert.

Ausbeute: 2,1 g = 79,2%

Fp. : 205°C (unter Zersetzung)

MG. : 652 (massenspektroskopisch)

Analyse : Ber. Br 49,1%

Gef. Br 48,5%

18. Darstellung von 1,2-Bis-(4-brom-phenyläthinyl)-benzol und 1,2-Bis-(4-cyano-phenyläthinyl)-benzol

a) 1,2-Bis-(4-brom-phenyläthinyl)-benzol

3,8 g (0,005 Mol) Tetrabromid (17a) werden nach Vorschrift 6 dehydrobromiert. Das Bis-acetylen kristallisiert aus Äthanol in gelblichen Nadeln.

Ausbeute: 1,5 g = 68,2%

Fp. : 131°C

MG. : 436 (massenspektroskopisch)

Analyse : Ber. C 60,5 % H 2,8 % Br 36,7 %

Gef. C 60,99% H 3,24% Br 38,22%

b) 1,2-Bis-(4-cyano-phenyläthinyl)-benzol

2 g (0,0036 Mol) Tetrabromid (17b) werden nach Vorschrift 6 dehydrobromiert. Das Bis-acetylen kristallisiert aus Äthanol in gelblichen, watteartigen Nadeln.

Ausbeute: 500 mg = 50%

Fp. : 198°C

MG. : 328 (massenspektroskopisch)

Analyse : Ber. C 87,8 % H 3,65% N 8,55%

Gef. C 87,38% H 4,4 % N 8,36%

19. Belichtung von 1,2-Bis-(4-brom-phenyläthinyl)-benzol und 1,2-Bis-(4-cyano-phenyläthinyl)-benzol

0,225 g der beiden Bis-acetylene (18a bzw. 18b) werden in je 150 ml Cyclohexan gelöst und nach Vorschrift 7 belichtet.

Die beiden entstehenden photodimeren Azulenderivate werden säulenchromatographisch abgetrennt und dünnschichtchromatographisch gereinigt (Vorschrift 7). Das Brom-azulen ist moosgrün, das Cyanoazulen graugrün gefärbt. Beide Verbindungen sind fest.

Brom-Azulenderivat:

Ausbeute: 2,2 mg = 1%

Fp. : 114°C

MG. : 872 (massenspektroskopisch)

Analyse : Ber. C 60,5 % H 2,8% Br 36,7 %

Gef. C 60,64% H 3,2% Br 36,69%

Cyano-Azulenderivat:

Ausbeute: 20,3 mg = 9%

Fp. : 134°C

MG. : 656 (massenspektroskopisch)

Analyse : Ber. C 87,8 % H 3,65% N 8,55%

Gef. C 87,11% H 4,66% N 9,11%

Literatur

(1) C. N. Riber, Chem. Ber. 35, 2908 (1902)

(2) G. Ciamican und P. Silber, Chem. Ber. 35, 4128 (1902)

(3) O. L. Chapman, Organic-Photochemistry, Seite 197, Marcel-Dekker, Inc. New York (1967)

(4) D. Bryce-Smith und J. E. Lodge, Proc. Chem. Soc. (London) 326 (1959)

(5) G. Büchi, C. W. Perry und E. W. Roeb, J. org. Chem. 27, 4106 (1962)

(6) D. Bryce-Smith und J. E. Lodge, J. Chem. Soc. (London) 695 (1963)

(7) S. A. Kandil und D. R. Dessy, J. Amer. chem. Soc. 88, 3027 (1966)

(8) H. A. Staab und J. Ipatschki, Tetrahedron Letters 1967, 4403

(9) E. Müller, J. Heiß, M. Sauerbier, D. Streichfuß und R. Thomas, Tetrahedron Letters 1968, 1195

(10) H. A. Staab, H. Mack und E. Wehninger, Tetrahedron Letters, im Druck

(11) E. H. White und A. A. F. Sieber, Tetrahedron Letters 1967, 2713

(12) A. Grotthus, Gilberts Ann. 61, 50 (1817)

(13) E. Draper, Phil. Mag. 3, 19 (1841)

(14) R. Bunsen und H. Roscoe, Pogg. Ann. 100, 43 (1857)

(15) A. Coehn, G. Jung und J. Daimer, Photochemie und photographische Chemikalienkunde. J. Springer Verlag, Wien (1929)

(16) K. F. Bonhöfer und P. Harteck, Grundlagen der Photochemie, Dresden-Leipzig (1933)

(17) C. K. Ingold, J. chem. Soc. 2991 (1954)

(18) H. Stegemeyer, Chimia 19, 536 (1965)

(19) M. P. Cava und M. J. Mitchell, Cyclobutadiene and related compounds, Academic Press, New York - London (1967)

(20) R. Willstätter und W. von Schnaedel, Chem. Ber. 38, 1992 (1905)

(21) M. P. Cava und D. R. Napier, J. Amer. chem. Soc. 78, 500 (1956)

(22) M. P. Cava und D. R. Napier, J. Amer. chem. Soc. 80, 2255 (1958)

(23) R. Criegee und G. Louis, Chem. Ber. 90, 417 (1957)

(24) C. D. Nenitzescu, M. Avram und D. Dinu, Chem. Ber. 90, 2541 (1957)

(25) L. Watts, J. D. Fitzpatrick und R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. 87, 3253 (1965)

(26) R. Hoffmann und R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 87, 2045 (1965)

(28) Nach einer Arbeitsvorschrift des BASF-Hauptlaboratoriums, Ludwigshafen/Rhein

(29) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. V/4, S. 331

(30) A. Michaelis und R. Kaehne, Chem. Ber. 31, 1048 (1898)

(31) A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. 326, 129 (1903)

(32) a) A. Arbusow, Chem. Zbl., 1639 (1906 II)
b) A. Arbusow und N. P. Kushkova, Chem. Zbl., 3660 (1936 II)

(33) A. Arbusow, Organo-Phosphorus Compounds, International Union of Pure and Applied Chemistry 307 (1964) London

(34) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. XII/1, S. 433

(35) W. Gerrad und W. J. Green, J. Amer. chem. Soc. 116, 2550 (1951)

(36) G. Wittig, Angew. Chem. 68, 505 (1956)

(37) H. Pommer, Angew. Chem. 72, 811 u. 911 (1960)

(38) J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, High-resolution NMR McGraw-Hill Book Company Inc., New York, Toronto, London 1959

(39) H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, S. 153, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1965)

(40) J. P. Fulton und J. D. Dunitz, Nature 160, 161 (1947)

(41) W. M. Moore, D. D. Morgan und F. R. Stermitz, J. Amer. chem. Soc. 85, 829 (1963)

(42) F. Klages, Lehrbuch der organischen Chemie, Verlag de Gruyter, 1959

(43) Eugen Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1957)

(44) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. V/4, S. 73

(45) T. L. Jacobs, Org. Reactions, Vol. 5/1 (1949)

(46) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. V/4, S. 755

(47) Eugen Müller, Vortrag vor der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Frankfurt/Main, 9. Dezember 1965

(48) Eugen Müller, Vortrag vor der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Heidelberg, 14. Dezember 1965

(49) E. Müller, M. Sauerbier und J. Heiß, Tetrahedron Letters 1966, 247

(50) E. Müller, M. Sauerbier und J. Heiß, Approaches to Cyclobutadiene, Transactions of the New York Academy of Sciences, S. 45 (1966)
(51) U. Beer und H. C. Longuet-Higgins, J. Chem. Physics 23, 1390 (1955)
(52) J. W. Hilpern, Trans. Faraday Soc. 61, 605 (1965)
(53) A. G. Anderson und B. M. Stechler, J. Amer. chem. Soc. 81, 4941 (1959)
(54) M. Gordon, Chem. Reviews 50, 169 (1952)
(55) Eigene Versuche
(56) L. J. Smith und H. H. Hoehn, J. Amer. chem. Soc. 63, 1184 (1941)
(57) H. W. Whitlock und P. E. Sandvick, J. Amer. chem. Soc. 88, 4525 (1966)
(58) Lespieau, Comptes rend. 190, 683 (1930)
(59) Deludeat, Comptes rend. 192, 1387 (1931)
(60) H. H. Freedman, J. Org. Chem. 27, 2298 (1962)
(61) R. C. Cookson und D. W. Jones, J. Chem. Soc. 1881 (1965)
(62) H. Fischer und G. Ege, Chem. Ber. 100, 395 (1967)
(63) M. Gordon, Chem. Reviews 50, 181 (1952)
(64) J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. 49, 1375 (1953)
(65) R. Pariser und R. G. Parr, J. chem. Physics 21, 466, 767 (1953)
(66) A. Pacault, Ann. chim. 12 1, 327 (1946)
(67) W. Haberditzl, Sitzungsber. Dtsch. Akad. Wiss., Berlin, Kl. Chem., Geol. und Biol., 1964, Nr. 2, Akademie Verlag, Berlin 1964
(68) H. J. Dauben jr., J. D. Wilson und J. L. Laity, J. Amer. chem. Soc. 90, 8111 (1968)
(69) J. Heiß und M. Sauerbier, in Vorbereitung
(70) P. D. Gardner, C. E. Wulfman und C. L. Osborn, J. Amer. chem. Soc. 80, 143 (1958)
(71) J. Assony und N. Kharasch, Chem. and Ind. 1388 (1954)
(72) W. Ried und K. Wesselberg, Die Naturwiss. 46, 142 (1959)
(73) Eugen Müller, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. III/2, S. 917
(74) D. Babel und D. Greifeneder, Chemie-Ingenieur-Technik 39, 812 (1967)

Lebenslauf

Am 7. Februar 1935 wurde ich als drittes Kind der Eheleute Wilhelm und Edith Sauerbier in Essen/Ruhr geboren. Von 1941 - 1942 besuchte ich die Volksschule in Essen, von 1942 - 1946 die Volksschule in Lautrach/Allgäu und danach bis 1953 die Oberrealschule in Memmingen. Nach der Ausbildung zum Chemotechniker am Technikum für Chemie und Physik Professor Dr. Grübler in Isny/Allgäu (1953 - 1955) und 1 1/2 jähriger Tätigkeit im Wissenschaftlichen Zentrallabor der Wasag-Chemie AG., Sythen bei Haltern, begann ich ab Sommersemester 1957 das Studium der Chemie an der Universität Tübingen.

1960 bestand ich die Diplomvorprüfung und 1964 die Diplomhauptprüfung für Chemiker. Seither war ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Eugen Müller, Chemisches Institut der Universität Tübingen, mit der Anfertigung der vorliegenden Doktorarbeit "Zur Photochemie von ortho-Bis-(äthinyl)-benzolen" beschäftigt. Von Oktober 1964 an wurde ich mit der Verwaltung einer Assistentenstelle betraut. Seit November 1962 bin ich mit Ilse, geborene Heine, verheiratet.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich den Herren Professoren: K. Brodersen, K. G. Grell, M. Hanack, H. Hellmann, M. Kiese, A. Knappwost, G. Kortüm, H. Krüger, F. P. Möhres, K. Mörike, G. Mühleisen, E. Müller, G. Opitz, P. Pulewka, W. Rüdorff, V. Schwartz, W. Schweizer und G. Weitzel.

Druckbüro Frau Elly HUTH, 74 Tübingen